PRÄPARATIVE UND KONDUKTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT TRISTRIFLUORMETHYLARSIN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

RUDOLF GRIESHAMMER

aus Bad Lauterberg

1971

PRÄPARATIVE UND KONDUKTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT TRISTRIFLUORMETHYLARSIN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

RUDOLF GRIEßHAMMER

aus Bad Lauterberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Professor Dr. J. Jander
2. Gutachter: Professor Dr. U. Engelhardt

Tag der mündlichen Prüfung: 16. November 1971
Tag der Promotion:

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Jander ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Jander, danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit, ferner für die anregenden Diskussionen und für die Freiheit in der Arbeitsführung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547205_0045

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	ALLGEMEINER TEIL	1
1.1	Einführung	1
1.1.1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1.2	Donor- und Akzeptoreigenschaften der Trihalogenide der V. Hauptgruppe	2
1.1.3	Donoreigenschaften der Methyl- und Trifluormethylverbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe	5
1.1.4	Lösungsmittelabhängigkeit bei der Bildung von Komplexen	6
1.2	Ergebnisse	8
1.2.1	Präparative Untersuchungen	8
1.2.1.1	Reaktionen von Tristrifluormethylarsin mit Cäsium-, Thallium- und Tetramethylammoniumfluorid und -chlorid	8
1.2.1.2	Reaktionen von Tristrifluormethylarsin mit Tetramethylammoniumfluorid und -chlorid in flüssigem Schwefeldioxid	9
1.2.1.3	Reaktionen des Tristrifluormethylarsins mit Thionylchlorid und Nitrosylchlorid	10
1.2.1.4	Reaktion von Tristrifluormethylarsin mit Stickstofftrichlorid	15
1.2.1.5	Reaktionen des Tristrifluormethylarsins mit Jodverbindungen	19
1.2.1.5.1	Einleitung	19
1.2.1.5.2	Reaktionen mit Jodchlorid und Jodcyanid	20
1.2.1.5.3	Reaktionen mit Jodperchlorat, -hexafluoroantimonat, -palmitat und -stearat	21

Seite

1.2.1.6 Reaktion von Tristrifluormethylarsin mit Chlor 22

1.2.2 Konduktometrische Untersuchungen in Schwefeldioxid 25

1.2.2.1 Einleitung 25

1.2.2.2 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Cäsium- und Thalliumfluoriden und -chloriden 25

1.2.2.3 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Tetramethylammoniumfluorid und -chlorid 26

1.2.2.4 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Thionylchlorid 27

1.2.2.4.1 Einleitung 27

1.2.2.4.2 Durchführung der Titration 29

1.2.2.5 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Nitrosylchlorid 34

1.2.2.6 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Jodperchlorat 36

1.2.3 Diskussion der Ergebnisse 38

1.2.3.1 Ergebnisse der präparativen Untersuchungen 38

1.2.3.2 Ergebnisse der konduktometrischen Untersuchungen 39

2. EXPERIMENTELLER TEIL 43

2.1 Apparative Einrichtungen 43

2.1.1 Hochvakuumanlage 43

2.1.2 Apparatur zur Bestimmung der Leitfähigkeit 43

2.1.3 Sonstige Geräte 46

		Seite
2.2	Präparativer Teil	47
2.2.1	Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	47
2.2.1.1	Darstellung und Reinigung von Tristrifluormethylarsin	47
2.2.1.2	Reinigung des Schwefeldioxids	48
2.2.1.3	Darstellung von Tetramethylammoniumfluorid	48
2.2.1.4	Reinigung von Thionylchlorid	49
2.2.1.5	Reinigung von Nitrosylchlorid	49
2.2.1.6	Darstellung der Silbersalze	49
2.2.1.7	Reinigung der übrigen Substanzen	50
2.2.2	Umsetzungen	50
2.2.2.1	Umsetzungen von Tristrifluormethylarsin mit Cäsium-, Thallium- und Tetramethylammoniumfluoriden und -chloriden	50
2.2.2.2	Umsetzungen von Tristrifluormethylarsin mit Tetramethylammoniumfluorid und -chlorid in flüssigem Schwefeldioxid	53
2.2.2.3	Umsetzungen von Tristrifluormethylarsin mit Thionylchlorid und Nitrosylchlorid	54
2.2.2.4	Umsetzungen von Tristrifluormethylarsin mit Stickstofftrichlorid	56
2.2.2.5	Umsetzungen von Tristrifluormethylarsin mit positiven Jodverbindungen	56
2.2.2.5.1	Umsetzungen mit Jodcyanid und Jodchlorid	56
2.2.2.5.2	Umsetzungen mit Jod und Silberperchlorat, -hexafluoroantimonat, -palmitat und -stearat	57
2.2.2.6	Umsetzung von Tristrifluormethylarsin mit Chlor in Gegenwart von Aluminiumchlorid	58

Seite

2.3 Konduktometrische Titrationen 60

2.3.1 Allgemein 60

2.3.2 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Thionylchlorid 62

2.3.3 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Nitrosylchlorid 66

2.3.4 Titration von Silberperchlorat mit Jod 70

2.3.5 Titration von Jodperchlorat mit Tristrifluormethylarsin 70

3. ZUSAMMENFASSUNG 71

4. LITERATURVERZEICHNIS 72

1. ALLGEMEINER TEIL

1.1 Einführung

1.1.1 Einleitung und Problemstellung

Im Arbeitskreis J. Jander wurden von D. Börner (1) Phosphatanionen mit Trifluormethylgruppen durch Reaktion von Phosphorpentafluorid mit Trimethyl-trifluoromethyl-zinn dargestellt. In der, dieser Arbeit vorausgegangenen, Diplomarbeit (2) konnten durch Umsetzung von Arsenpentafluorid mit der entsprechenden Zinnverbindung keine Arsenationen mit Trifluormethylgruppen abgetrennt werden, obwohl im Reaktionsprodukt Kohlenstoff-Fluor-Banden IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten.

S.S. Chan und C.J. Willis (3) kamen bei der Umsetzung von Trimethyl-trifluormethyl-zinn mit Phosphor- und Arsenpentafluorid zu ähnlichen Ergebnissen. Die Autoren stellten Phosphat- und Arsenationen mit Trifluormethylgruppen außerdem durch direkte Umsetzung von Trifluormethylverbindungen des fünfwertigen Phosphors und Arsens mit Cäsiumfluorid dar.

Die Halogenide des dreiwertigen Arsens haben ähnlich wie die fünfwertigen Halogenide Akzeptoreigenschaften. Diese Akzeptoreigenschaften sind zwar schwächer ausgebildet, trotzdem sind Anionen des Typs $[AsX_4]^-$ (X=F, Cl, Br, J) bekannt (4,5).

Weiterhin zeigen Arsentrifluorid und Arsentrichlorid schwache Donoreigenschaften. Vom Arsentrifluorid sind Verbindungen mit positivem Jod und Chlor und positiver Cyanidgruppe bekannt (6,7). Arsentrichlorid reagiert mit positivem Chlor (8).

Die Elektronegativität der Trifluormethylgruppe liegt zwischen der des Fluors und Chlors. Es sollte daher in dieser Arbeit untersucht

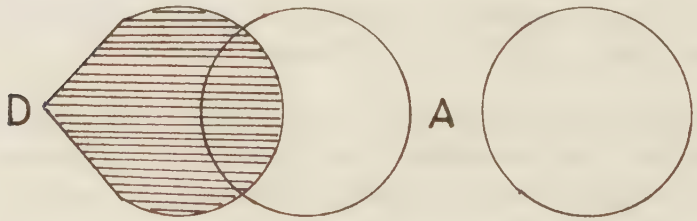
werden, inwieweit das Tristrifluormethylarsin ein ähnliches Verhalten wie die anderen Halogenide zeigt.

Die Bildung von Anionenkomplexen wird durch das Akzeptorlösungsmittel Schwefeldioxid begünstigt (10). Es sollte daher u.a. untersucht werden, ob die Bildung von Anionenkomplexen des Tristrifluormethylarsins ebenfalls begünstigt wird.

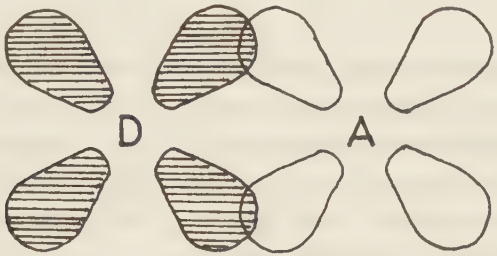
1.1.2 Donor- und Akzeptoreigenschaften der Trihalogenide der V. Hauptgruppe

Um zu einer Abschätzung der Donor- und Akzeptoreigenschaften des Tristrifluormethylarsins zu kommen, erscheint es sinnvoll, sich ein Bild über die Eigenschaften der Trihalogenide und der Trimethylverbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe zu machen.

Die Trihalogenide haben ein freies Elektronenpaar. Dieses nichtbindende Elektronenpaar ist für die Ausbildung von $n\sigma$- Donorverbindungen verantwortlich. Bei $n\sigma$- Donorkomplexen findet eine Überlappung der besetzten σ- Orbitale des Donors mit einem leeren Orbital (z.B. p-Orbital) des Akzeptors statt.



Da die höheren Elemente der V. Gruppe leere d-Orbitale besitzen, besteht bei den Trihalogeniden dieser Elemente die Möglichkeit, auch als d-Akzeptoren zu wirken. Bei den d-Akzeptorkomplexen überlappen sich die leeren d-Orbitale des Akzeptors mit den besetzten Orbitalen (z.B. d-Orbitalen) des Donors.



Über die Reihenfolge der Akzeptorstärke der Halogenide des gleichen Elementes lassen sich im allgemeinen keine theoretischen Voraussagen machen (11), da mehrere Effekte für die Akzeptorstärke verantwortlich sind. Es sind dies u.a. : der induktive Effekt, die Polarisierbarkeit und die Hybridisierung. Der induktive Effekt und die Polarisierbarkeit lassen sich relativ gut abschätzen. Über die Hybridisierung läßt sich dagegen weniger aussagen.

Bei den Trihalogeniden des Phosphors, Arsens und Antimons scheint die Akzeptorstärke in Richtung vom Fluorid zum Jodid zuzunehmen. Gutmann und Czuba (12) haben die Arsen- und Antimonhalogenide (mit Ausnahme der Fluoride) quantitativ (kalorimetrisch und konduktometrisch) untersucht.

Dabei ergibt sich, daß die Akzeptorstärke beim Arsen vom Chlorid zum Jodid zunimmt. Während bei den Antimonhalogeniden, die stärkere Akzeptoren als die Arsenverbindungen sind, die Unterschiede nicht so ausgeprägt sind. Bei den Fluoriden des Phosphors und Arsens

scheint die Akzeptorstärke schwächer zu sein. Phosphortrifluorid bildet mit Trimethylamin nur ein schwaches Addukt (13, 14, 15). Vom Arsentrifluorid sind Salze der Form $KAsF_4$ (4, 5) bekannt; im flüssigen Arsentrifluorid liegen aber keine Tetrafluorarsenat-anionen vor, sondern, wie NMR-Messungen zeigten, nur Fluorid-Ionen.

Dagegen haben die Fluoride von Phosphor, Arsen und Antimon und die Chloride des Phosphors und Arsens noch eine geringe Donorwirkung. Phosphortrifluorid bildet mit Borhydrid ein Addukt (16). Phosphortrichlorid betätigt sich in Verbindung mit Arylhalogeniden und Aluminiumchlorid als Donor (11). Die Donoreigenschaften des Arsentrifluorids und -trichlorids sind schon erwähnt worden.

Daß die Fluorverbindungen trotz des großen induktiven Effekts des Fluors Donoreigenschaften besitzen, kann vielleicht folgendermaßen erklärt werden: Aufgrund der größeren Polarisierbarkeit entstehen bei den höheren Halogeniden diffusere Orbitale des nichtbindenden Elektronenpaares. Die Überlappung mit den freien Orbitalen des Akzeptors reicht nicht mehr zur Ausbildung einer Verbindung aus. Fluor dagegen bildet aufgrund seines hohen induktiven Effekts und seiner geringen Polarisierbarkeit nicht so diffuse Orbitale.

Bei den Arsenhalogeniden ist dieser Effekt wahrscheinlich dafür verantwortlich, daß es ein Arsenpentafluorid aber kein Arsenpentachlorid gibt. Unterstützt wird diese Hypothese durch die Existenz eines Tristrifluormethyl-dichlor-arsins. Die Trifluormethylgruppe besitzt einmal eine höhere Elektronegativität als das Chlor und zum anderen ist sie schwerer polarisierbar, so daß die Orbitale klein genug sind um die nötige Überlappungsenergie zu erbringen.

1.1.3 Donoreigenschaften der Methyl- und Trifluormethyl-verbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe

Elektronenbeugungsuntersuchungen an den Tristrifluormethylver - bindungen des Phosphors, Arsens und Antimons ergaben, daß der Winkel zwischen dem Zentralatom und den Kohlenstoffatomen identisch ist mit dem entsprechenden Winkel bei den Trimethylverbindungen. Der Bindungsabstand zwischen Kohlenstoff und dem Zentralatom bei den Trifluormethylverbindungen ist dagegen merklich länger als bei den Methylverbindungen (17). Das deutet darauf hin, daß der kovalente Bindungscharakter zugunsten einer polaren Bindung abnimmt.

Die Einführung einer Trifluormethylgruppe in eine Methylverbindung erniedrigt aufgrund ihres induktiven Effektes die Donorstärke dieser Verbindung beträchtlich. Während die Trimethylverbindung des Phosphors und Arsens mit Methyljodid ein quarternäres Jodid bilden

$$(CH_3)_3M + CH_3J \longrightarrow [(CH_3)_4M]\ J\ ,$$

sind solche Verbindungen mit den Trifluormethylverbindungen nicht möglich. Erst die Einführung einer Methylgruppe in das Tristrifluormethylphosphin und zweier Methylgruppen in das Tristrifluormethylarsin erhöht die Donorstärke so weit, daß quarternäre Verbindungen entstehen (18).

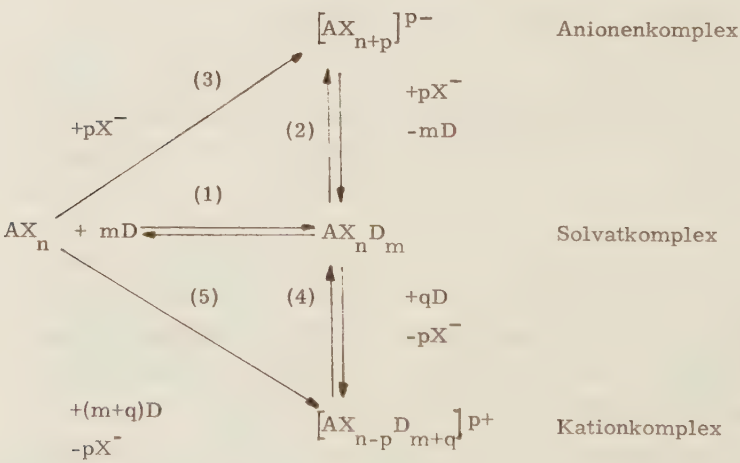
Während Trifluormethyl-dimethyl-phosphin mit Silberjodid einen Komplex ergibt, der allerdings wesentlich schwächer als der Komplex mit Trimethylphosphin ist, findet mit der entsprechenden Arsenverbindung keine Reaktion statt (18).

Weitere Untersuchungen über Arsenverbindungen liegen nicht vor. Die Trifluormethylverbindungen des Arsens scheinen also, wenn man das

geringe Untersuchungsmaterial betrachtet, entsprechend dem schwächer basischen Charakter des Arsens nur noch sehr schwache Donoreigenschaften zu haben. Tristrifluormethylarsin könnte man demnach sowohl wegen seiner Elektronegativität als auch aufgrund seiner Donoreigenschaften zwischen Arsentrifluorid und Arsentrichlorid einordnen.

1.1.4 Lösungsmittelabhängigkeit bei der Bildung von Komplexen

Die Darstellung von Komplexen ist stark lösungsmittelabhängig. Nach Gutmann (10) ist die Komplexbildung von den Donor-Akzeptoreigenschaften des Lösungsmittels abhängig.
Löst man eine Akzeptorverbindung AX_n in einem Donor-Lösungsmittel D, so bildet sich u.U. ein Solvat $AX_n \cdot m\,D$ (Gleichung 1).



Dieses Solvat kann dann mit einem konkurrierenden Liganden L reagieren. Diese Reaktion findet dann statt, wenn entweder der Ligand stärkere Donorwirkung hat oder das Gleichgewicht gestört wird (z.B. Abdestillieren einer Komponente). Ist der konkurrierende Ligand L ein Anion X^-, so bildet sich ein Anionenkomplex (Gleichungen 1 u. 2). Die Reaktion kann man auch einfacher durch Gleichung 3 ausdrücken, ohne das Solvat zu beschreiben.
Ist das Lösungsmittelmolekül ein stärkerer Donor, so kann unter Abspaltung eines Liganden X Ionisierung eintreten (Gleichung 1 u. 4 bzw. vereinfacht 5).

Die Bildung von Anionenkomplexen geschieht also dann gut, wenn der konkurrierende Ligand bedeutend stärkere Donorwirkung hat als das Lösungsmittelmolekül. Diese Bedingungen sind natürlich dann am besten realisiert, wenn man Akzeptorlösungsmittel benutzt. Als geeignete Akzeptorlösungsmittel haben sich SO_2, HF, BrF_3 und auch bestimmte Säurechloride wie NOCl erwiesen. NOCl bildet bei Abwesenheit von Cl^- Ionen u.U. sogar Komplexe (19, 20),

$$NOCl + Fe\,Cl_3 \rightleftharpoons NO^+ [FeCl_4]^- .$$

Auch in J Cl-Lösungen konnten Anionenkomplexe hergestellt werden. $SOCl_2$ (21, 22) und SO_2Cl_2 (23) haben so geringe Donorwirkung, daß auch in ihnen noch gut Anionenkomplexe hergestellt werden können.

Am besten ist das SO_2 als Akzeptorlösungsmittel untersucht; so konnten in ihm u.a. folgende Verbindungen hergestellt werden:

$$K[SbCl_6] , \quad C_6H_5\,CO[AlCl_4] , \quad NO[SbCl_6] \quad \text{u.a. (24, 25, 26).}$$

Weiterhin ergaben konduktometrische Untersuchungen in diesem Lösungsmittel, daß sich weitere Komplexe bilden, die aber nicht isoliert werden konnten. Z.B. $SO[AlCl_4]$, $SO[AsCl_4]_2$ (27) u.a.

1.2 Ergebnisse

1.2.1 Präparative Untersuchungen

1.2.1.1 Reaktionen von Tristrifluormethylarsin mit Cäsium-, Thallium- und Tetramethylammoniumfluorid und -chlorid

Arsentrichlorid bildet mit Cäsium-, Rubidium- und Tetramethylammoniumchlorid Verbindungen, wobei sich ein Tetrachloroarsenatanion bildet (28). Es handelt sich hier um große Kationen. Sie stabilisieren das Anion. Der Grund hierfür liegt einmal in der kleineren Gitterenergie, d.h. der Komplex $K^{+}\cdot\cdot\left[ClAsCl_3\right]^{-}$ ist stabiler, da die Bindung zwischen dem großen Kation und dem Anion schwächer ist. Zum anderen haben große Kationen einen geringeren polarisierenden Einfluß auf das komplexe Anion.

Deshalb wurden bei dem Versuch, komplexe Anionen des Tristrifluormethylarsins herzustellen, Salze mit großen Kationen benutzt. Zur Anwendung kamen die Fluoride und Chloride des Cäsiums, Thalliums und des Tetramethylammoniums.
Die entsprechenden Salze wurden in ein Bombenrohr gebracht, in das im großen Überschuß Tristrifluormethylarsin einkondensiert wurde. Nach unterschiedlich langem Schütteln wurde unter Luftabschluß das überschüssige Salz abfiltriert und das Tristrifluormethylarsin auf gelöste Anionenkomplexe untersucht.

Es blieben nach dem Abziehen der Flüssigkeit keine festen Verbindungen zurück. Da die Flüssigkeit neben der Trifluormethylverbindung des Arsens eventuell noch eine andere Verbindung enthalten

konnte, wurde sie zuerst vollständig in eine IR-Gaszelle kondensiert. Um den vielleicht vorhandenen leichter flüchtigen Anteil zu untersuchen, brauchte nur ein Teil der Flüssigkeit in die evakuierte Gaszelle zu expandieren. Er wurde IR-spektroskopisch vermessen. Nach Abziehen des größten Teils der Flüssigkeit müßte der schwerer flüchtige Anteil in der Gaszelle zurückbleiben. Er wurde ebenfalls IR-spektroskopisch vermessen. Beide IR-Spektren ergaben aber nur die Banden des Tristrifluormethylarsins.

Eine weitere Möglichkeit bestand darin, daß in dem abfiltrierten Salz Verbindungen mit Tristrifluormethylarsin vorhanden sind. Aber auch hier konnte kein Hinweis auf das Entstehen einer Verbindung gefunden werden.

Woolf und Greenwood (5) stellten Kaliumtetrafluoroarsenat durch Kochen von Kaliumfluorid und Arsentrifluorid am Rückfluß dar, wobei eine geringe Menge Kaliumfluorid in Lösung ging. Analog sollte nun versucht werden, durch Anwendung höherer Temperatur zu einer Verbindungsbildung zu kommen. Zu diesem Zweck wurden mehrere Versuche bei 60°, 80° und 100° mit dem Bombenrohr gemacht. Aber auch bei diesen Versuchen konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

1.2.1.2 Reaktionen von Tristrifluormethylarsin mit Tetramethylammoniumfluorid und -chlorid in flüssigem Schwefeldioxid

Um zu einer Verbindungsbildung zu kommen, sollte jetzt nach einem Lösungsmittel gesucht werden, in dem sich sowohl Tristrifluormethylarsin als auch die entsprechenden Salze lösen. Das erwies sich insofern als schwierig, da sich entweder nur Tristrifluormethylarsin löste oder aber nur die Salze.

Als einigermaßen geeignet erwies sich nach längerem Suchen Schwefeldioxid. Mit Tristrifluormethylarsin mischt es sich bis -30°, oberhalb dieser Temperatur tritt dann teilweise Entmischung auf. Die Cäsium- und Thalliumsalze lösen sich sehr schlecht, die Tetramethylammoniumsalze dagegen gut. Schwefeldioxid ist auch deshalb geeignet, weil es als Akzeptorlösungsmittel, wie in der Einführung erläutert, die Bildung von Anionenkomplexen begünstigt.

Bei dem Versuch zur Darstellung von Anionenkomplexen wurden Schwefeldioxid und Tristrifluormethylarsin im Überschuß auf Tetramethylammoniumfluorid oder -chlorid, das sich in einem Schlenkrohr befand, aufkondensiert. Nach dem Auftauen bildete sich bei −35° eine klare Lösung, die Ausfällung eines Adduktes konnte nicht beobachtet werden. Dann wurden das Schwefeldioxid und das Tristrifluormethylarsin wieder abgezogen; das zurückgebliebene Salz wurde IR-spektroskopisch untersucht. Es konnten jedoch nur die Schwefeldioxidkomplexe des Tetramethylammoniumfluorids und -chlorids gefunden werden.

1.2.1.3 Reaktionen des Tristrifluormethylarsins mit Thionylchlorid und Nitrosylchlorid

Da Arsentrichlorid mit Nitrosylchlorid eine Verbindung bildet (33), sollte versucht werden, Tristrifluormethylarsin mit Nitrosylchlorid umzusetzen. Als weiteres Säurechlorid sollte Thionylchlorid umgesetzt werden.
Zu diesem Zweck wurden Tristrifluormethylarsin und die entsprechende Verbindung in äquimolekularen Mengen in ein Bombenrohr kondensiert. Nach dem Auftauen wurde geschüttelt.
Beim Thionylchlorid konnte keine Adduktbildung festgestellt werden. Nitrosylchlorid dagegen reagierte nach einiger Zeit unter Bildung

eines leicht gelblichen Niederschlags (Probe a).
Der ausgefallene Niederschlag wurde unter Luftabschluß abfiltriert. IR-spektroskopische Untersuchungen der Nujolsuspension und des Kaliumbromidpreßlings ergaben gleiche Banden. Danach wurde der stark hygroskopische Niederschlag in Wasser gelöst und das Wasser im Hochvakuum wieder abgepumpt (Probe b). Auch hier ergeben Kaliumbromidpreßling und Nujolsuspension gleiche Banden, die mit den Banden der unter Luftabschluß untersuchten Probe a übereinstimmen. Probe b war bedeutend weniger hygroskopisch als das ursprüngliche Produkt.

Eine qualitativ analytische Untersuchung ergab, daß in Probe b kein Chlor zu finden war. Arsen und die Trifluormethylgruppe konnten dagegen gefunden werden. Weiterhin reagierte die wässrige Lösung stark sauer.

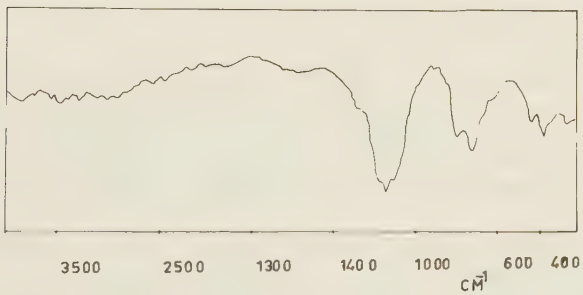


Abb. 1 : IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus Tristrifluormethylarsin und Nitrosylchlorid (Tetratrifluormethylarsenoxid)

Das erhaltene IR-Spektrum der Probe b (Abb. 1) soll in Tabelle 1 mit IR-Spektren ähnlicher Verbindungen, die Emeléus und Mitarbeiter (34) untersuchten, verglichen werden. Emeléus hat die Spektren in einem Bereich von 3500 cm^{-1} bis 660 cm^{-1} angegeben.

CF_3AsO_2	$(CF_3)_2AsO(OH)$	Probe b	Erläuterungen
–	2700	–	OH-Schwingung
1130	1180	1130	CF-Valenzschwing.
810	820	780	As=O
750	740	720	CF_3-Deform. Schwing.
–	--	450	As-$C(F_3)$-Schwing.
–	–	380	" "

Alle Angaben in cm^{-1}

Tabelle 1 : Vergleich der Absorptionsbanden der Probe b mit ähnlichen Verbindungen

Die Banden der Probe b , die sehr breit sind, stimmen also weitgehend mit den IR-Spektren der Vergleichsverbindungen überein, so daß sich aus dem IR-Spektrum und der qualitativen Analyse für die gefundene Verbindung die Formel $As(CF_3)_nO_m$ ergibt. In dem Spektrum der Probe b treten in dem von Emeléus nicht vermessenen Bereich noch Banden bei 450 und 380 cm^{-1} auf. Shegidullin und Lamonova (35) haben Triaryl- und Trialkylarsinoxid IR-spektroskopisch vermessen. Für die symmetrische und asymmetrische As-C-Valenzschwingung beim Trimethylarsinoxid geben sie Werte von 628(636) und 591 cm^{-1} an. Berücksichtigt man, daß die Trifluormethylgruppe mit einem Molgewicht von 69 gegenüber der Methylgruppe von 15 bedeutend schwerer ist, so kann man die Banden bei

450 und 380 cm^{-1} versuchsweise den As-C-Valenzschwingungen zuordnen.

In Probe b wurden daraufhin Arsen und die Trifluormethylgruppe quantitativ bestimmt. Arsen liegt in der Verbindung nur fünfwertig vor.
Die gefundenen Werte werden in Tabelle 2 mit den theoretischen Werten möglicher Verbindungen verglichen.

	CF_3AsO_2	$(CF_3)_2AsO(OH)$	$(CF_3)_4As_2O_3$	Probe b
As	42,9 %	36,5 %	31,7 %	32,2 %
CF_3	36,5 %	56,1 %	58,2 %	57,0 %

Tabelle 2 : Vergleich der Analysenwerte von Probe b mit theoretischen Werten ähnlicher Verbindungen

Bei dem erhaltenen Produkt scheint es sich demnach um eine Mischung von Ditrifluormethylarsensäure und ihrem Anhydrid Tetratrifluormethylarsenoxid zu handeln. Die Analyse entspricht ziemlich genau den Werten, die Emeléus und Mitarbeiter (34) durch Sublimation der Ditrifluormethylarsensäure im Hochvakuum erhielten.

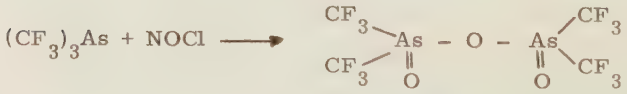
Für die Analysen stand nur noch Probe b zur Verfügung. Eine Analyse von Probe a konnte nicht durchgeführt werden. Aufgrund des stark hygroskopischen Verhaltens und der Abwesenheit von Wasser bei der Umsetzung kann man aber annehmen, daß Probe a aus Tetratrifluormethylarsenoxid besteht.

Wie in der Arbeit später noch berichtet wird, legt eine konduktometrische Titration die Existenz einer Tristrifluormethylarsin-

nitrosylchloridverbindung nahe. Bei der geschilderten Umsetzung liegt diese Verbindung sicher als Zwischenstufe vor.

Daß in dem Endprodukt nicht 6 sondern nur 4 Trifluormethylgruppen vorliegen, ist mit Beobachtungen, die Emeléus machte, erklärbar (34): Bei Umsetzungen von Tristrifluormethylarsindichlorid mit Wasser, Silberoxid und Essigsäure wurde nicht das gewünschte Tristrifluormethylarsinoxid gefunden. Es entstanden bei der Reaktion immer Verbindungen, die nur zwei Trifluormethylgruppen enthielten. Durch Silberoxid entstand aus einer Trifluormethylgruppe Kohlendioxid. Bei den Trifluormethylphosphor-Verbindungen wird im allgemeinen ebenfalls eine Trifluormethylgruppe abgespalten. Auch das durch schonende Reduktion mit Oxalsäure aus Tristrifluormethylphosphordichlorid entstehende Tristrifluormethylphosphinoxid gibt mit Wasser eine Trifluormethylgruppe ab (37). Es ist deshalb nicht auszuschließen, daß auch das Nitrosylchlorid eine Trifluormethylgruppe zerstört.

Da die Reaktion zwischen Tristrifluormethylarsin und Nitrosylchlorid nur sehr langsam und mit sehr geringer Ausbeute verläuft, konnten im IR-Spektrum der von Probe a abgetrennten, noch überwiegend vorhandenen Ausgangsverbindungen keine weiteren Banden gefunden werden, die auf ein Neben- oder Folgeprodukt der Reaktion hinweisen. Daher kann man nur unstöchiometrisch formulieren:



Der Reaktionsablauf ist mit bisher beobachteten Umsetzungen von Arsenverbindungen mit Nitrosylchlorid in Einklang zu bringen:

Während Triphenylphosphin mit Nitrosylchlorid Phosphinoxid ergibt, wobei Stickstoff und Stickstofftrichlorid entstehen (37),

$$3\,(C_6H_5)_3P \;+\; 3\,NOCl \longrightarrow 3\,(C_6H_5)_3PO \;+\; N_2 \;+\; NCl_3$$

bildet sich mit Triphenylarsin ein Addukt, das mit Wasser zu Triphenylchlorarsensäure und mit Natronlauge zu Triphenylarsensäure hydrolisiert (38).

$$(C_6H_5)_3As \;+\; NOCl \longrightarrow (C_6H_5)_3As\begin{matrix}NO\\ \diagup\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix}$$

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}NO\\ \diagup\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix} \;+\; H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_3As\begin{matrix}OH\\ \diagup\\ \diagdown\\ Cl\end{matrix}$$

Diphenylarsinchlorid dagegen reagiert mit Nitrosylchlorid unter Bildung eines dimeren Oxidationsproduktes (38):

$$(C_6H_5)_2AsCl \;+\; 2\,NOCl \longrightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2AsCl_2\\ \diagdown\\ O\\ \diagup\\ (C_6H_5)_2AsCl_2\end{matrix}$$

Ein analoger Reaktionsweg ist auch bei der Umsetzung mit Tristrifluormethylarsin zu erwarten.

1.2.1.4 Reaktion von Tristrifluormethylarsin mit Stickstofftrichlorid

Die Umsetzung von Tristrifluormethylarsin mit Nitrosylchlorid und Chlor zeigte, daß Tristrifluormethylarsin leichter oxidierbar ist als Arsentrichlorid. Arsentrichlorid bildet mit Nitrosylchlorid nur ein Addukt; mit Chlor tritt keine Reaktion ein, nur in Verbindung mit großen Anionen bildet sich eine Tetrachlorarsoniumverbindung. Aus

diesem Grund war es interessant zu untersuchen, wie Tristrifluormethylarsin mit Stickstofftrichlorid reagiert.

Reaktionen von Arsentrichlorid mit Stickstofftrichlorid sind in der Literatur nicht beschrieben. Die Umsetzung von Arsentrifluorid mit Stickstofftrichlorid ist von W. Parry und Mitarbeitern untersucht worden. Stickstofftrichlorid wirkt hierbei nur als Chlorierungsmittel (48):

$$AsF_3 + NCl_3 \longrightarrow [AsCl_4]\,[AsF_6]$$

Weiterhin ist Phosphortrichlorid (49) und mit Phenylliganden substituiertes Phosphortrichlorid mit Stickstofftrichlorid umgesetzt worden (50, 51). Es entstand Bisphosphinnitridchlorid; intermediär soll dabei Chlorimen auftreten, das mit der Phosphorverbindung reagiert. Die Phosphorverbindung wirkt hierbei dann als Donor.

$$NCl_3 \longrightarrow \overline{\underline{N}} - Cl + Cl_2$$

$$X_3P| + \overline{\underline{N}} - Cl \longrightarrow X_3P - \overline{\underline{N}} - Cl$$

$$X_3P - \overline{\underline{N}} - Cl + |PX_3 \longrightarrow [X_3P \overline{\overline{-}} N \overline{\overline{-}} PX_3]^+ Cl^-$$

Das bei der Spaltung des Stickstofftrichlorid entstehende Chlor reagiert alternativ mit dem Chloridion oder mit der Phosphorverbindung

$$Cl_2 + Cl^- \longrightarrow Cl_3^-$$

$$Cl_2 + PX_3 \longrightarrow PX_3Cl_2$$

Bei diesen Reaktionen wurden auch längerkettige Produkte gefunden, z.B.

$$\left[X_3P - N = \underset{X_2}{P} - N = \underset{X_2}{P}\right]_n$$

Die Umsetzung von Tristrifluormethylarsin und Stickstofftrichlorid wurde in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Nach dem Entfernen des Tetrachlorkohlenstoffs verblieb ein Rest, der weiß, etwas zäh, teilweise kristallin und stark hygroskopisch war. Das zähe Verhalten weist auf die mögliche Bildung längerkettiger Produkte hin.

Von dem Rückstand wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Beim Verreiben mit Kaliumbromid tritt Braunfärbung und Halogengeruch auf. Das Reaktionsprodukt oxidiert wahrscheinlich das Bromidion zu Brom. Ein Hinweis auf Trichloridanionen.

Das erhaltene IR-Spektrum (Abb. 2) wird in Tabelle 3 mit versuchsweiser Zuordnung angegeben.

	Erläuterungen
breite Bande zwischen 3500-2500	H_2O
1630	
1150	CF-Valenzschwing.
920	As=N=As Valenzschw.
800	CF_3-Deform. Schwing.
600	
550	As-N-Schwing.
400	As-C(F_3)-Schwing.
340 Sch.	As=N=As-Deform. Schwing.
320	

Alle Angaben in cm^{-1}

Tabelle 3: Absorptionsbanden des Reaktionsproduktes von Tristrifluormethylarsin mit Stickstofftrichlorid

Im IR-Spektrum treten wiederum die charakteristischen Banden der CF_3-Gruppe auf (1150, 800 cm^{-1}).
Auffällig ist eine starke Bande bei 920 cm^{-1}. Diese Bande könnte durch eine As⎓N⎓As - Gruppierung hervorgerufen werden, da alle in der Literatur (52, 53) beschriebenen Verbindungen mit dieser Gruppierung eine starke Bande bei etwa 950 cm^{-1} zeigen. Im Bereich von 300-600 cm^{-1} treten mehrere Absorptionen auf, für die eine Zuordnung aus Mangel an Spektren nur versuchsweise vorgenommen werden kann. Die Spektren ähnlicher Verbindungen wurden nur bis 750 cm^{-1} vermessen. In diesem Bereich sind As-C-Valenz-Schwingungen und As⎓N⎓As-Deformationsschwingungen zu erwarten. Weiterhin könnte es sich bei der Bande bei 550 cm^{-1} um As-N-Schwingungen handeln, die laut Literatur (55) im Bereich von 520 - 545 cm^{-1} liegen.

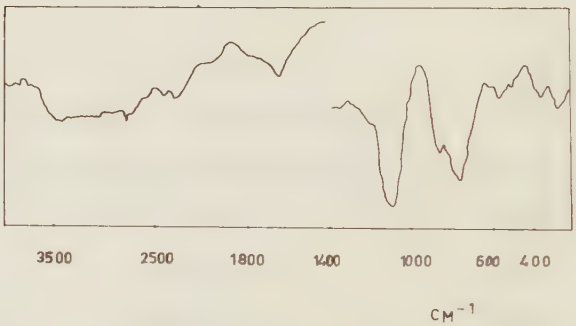


Abb. 2 : IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus Tristrifluormethylarsin und Nitrosylchlorid

Trotz der spektroskopisch nachgewiesenen Feuchtigkeit, kann es sich bei der erhaltenen Verbindung nicht um eine der bekannten (34) und vielleicht zu erwartenden Trifluormethylarsensauerstoffverbindungen handeln, wie ein Vergleich mit den IR-Spektren ergibt (sh. auch Tabelle 1).

Aus dem Spektrum des Reaktionsproduktes läßt sich vermuten, daß bei der Umsetzung zwischen Tristrifluormethylarsin mit Stickstofftrichlorid eine Verbindung, die Trifluormethyl- und As=N-As-Gruppen enthält, entstanden ist. In Analogie zu entsprechenden Phosphor- und Arsenverbindungen könnte sich entweder Bis-tris-trifluormethylarsinnitridchlorid

$$\left[(CF_3)_3As{=}N{=}As(CF_3)_3\right] Cl_3$$

oder aufgrund des zähen Verhaltens um ein Polymeres der Form

$$\left[\begin{matrix}(CF_3)_3\,As-N=As-N\\ \qquad\qquad\quad (CF_3)_2\end{matrix}\right]_n$$

handeln. Eine eindeutige Charakterisierung ist aber erst nach weiteren Untersuchungen möglich.

1.2.1.5 Reaktionen des Tristrifluormethylarsins mit Jodverbindungen

1.2.1.5.1 Einleitung

Löst man Jod in Tristrifluormethylarsin, so bildet sich eine rote Lösung. Nach Walaschewsky (29) soll die Farbe nach einiger Zeit wieder verschwinden. Diese Erscheinung konnte nicht bestätigt werden. Die Lösungen blieben konstant rot. Destilliert man diese Lösungen, so geht ein Teil des Jods mit dem Tristrifluormethyl-

arsins über. Es sieht so aus, als ob zwischen den beiden Molekülen geringe Wechselwirkung besteht. Es handelt sich hier wahrscheinlich wie bei anderen Lösungen von Jod um eine "charge-transfer" Verbindung. Dieser Name leitet sich von der Natur der Wechselwirkung her, in der die Bindungsernergie einer teilweisen Ladungsverschiebung (transfer of charge) zuzuschreiben ist.

$$J_2 + |MX_3 \rightleftharpoons J-J \cdots |MX_3 \rightleftharpoons J^- [J^+ \cdots |MX_3]$$

Wie schon erwähnt, sind vom Arsentrifluorid ähnliche Verbindungen bekannt (6, 7). Arsentrifluorid hat hier also Donoreigenschaften.

In dieser Arbeit wurde nun versucht, C-T-Komplexe des Tristrifluormethylarsins mit Jodchlorid, Jodcyanid, Jodperchlorat, Jodhexafluoroantimonat, Jodpalmitat und Jodstearat herzustellen. In diesen Komplexen würde das Tristrifluormethylarsin als Donor fungieren. Die Jodverbindungen, außer Jodchlorid und Jodcyanid, wurden durch Zugabe von Jod zu der entsprechenden Silberverbindung gewonnen.

1.2.1.5.2 Reaktionen mit Jodchlorid und Jodcyanid

Bei den Versuchen mit Jodchlorid und Jodcyanid wurden die beiden Komponenten unter Luftabschluß in ein Bombenrohr gebracht, zugeschmolzen und 24 Stunden geschüttelt. Danach wurde das Bombenrohr unter Luftabschluß geöffnet und der Inhalt auf eine Fritte gebracht. Das Tristrifluormethylarsin wurde vom Niederschlag abgesaugt und dann destilliert. Der Niederschlag wurde IR-spektroskopisch und durch die Marshsche Probe auf die Bildung

einer Trifluormethyl-jod-arsen-Verbindung untersucht. Durch die Destillation und IR-spektroskopische Untersuchung des Tristrifluormethylarsins sollte festgestellt werden, ob sicheventuell eine feste Arsenjodverbindung gelöst hatte. Beides führte zu negativem Ergebnis.

1.2.1.5.3 Reaktionen mit Jodperchlorat, Jodhexafluoroantimonat, Jodpalmitat und Jodstearat

Bei diesen Umsetzungen wurde die Jodverbindung durch Reaktion des entsprechenden Silbersalzes mit Jod in Tristrifluormethylarsin dargestellt:

$$AgX + J_2 \longrightarrow JX + AgJ$$

Tristrifluormethylarsin dient hierbei sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktionspartner. Es wurden Silbersalze mit großen Anionengewählt, da große Anionen aufgrund ihres geringen polarisierenden Einflusses auf das Kation und der geringen Gitterenergie zwischen Kation und Anion das Kation stabilisieren.

Bei den Versuchen wurden das entsprechende Silbersalz und die äquimolare Menge Jod unter Luftabschluß in ein Bombenrohr gebracht, in welches man dann das Tristrifluormethylarsin einkondensierte. Die weitere Verarbeitung erfolgte so wie bei Jodcyanid und Jodchlorid beschrieben.

Silberpalmitat und -stearat reagierten sofort mit dem Jod. Silberperchlorat und -hexafluoroantimonat setzten sich dagegen innerhalb von zwei Tagen nicht mit Jod um. Das Silberhexafluoroantimonat blieb mit Jod über drei Wochen im Tristrifluormethylarsin zusammen. Dann ließ sich die Reaktion unter Bildung von Jodhexafluoroantimonat erkennen.

Diese Beobachtungen können in Einklang mit Angaben von Alcock (30) gebracht werden. Alcock unterscheidet drei Lösungsmittelklassen für die Bildung von Jodperchlorat aus Silberperchlorat und Jod.

1.) Lösungsmittel, in denen keine Bildung von Jodperchlorat stattfindet, wie Schwefelkohlenstoff, Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff.

2.) Lösungsmittel, in denen Jodperchlorat gebildet wird und das entstandene positive Jod das Lösungsmittel nicht sofort angreift, wie Äthanol, Äther und Pyridin.

3.) Lösungsmittel, in denen Bildung von Jodperchlorat erfolgt und das entstandene positive Jod das Lösungsmittel sofort angreift. Hierzu gehören Aceton, Benzol und Heptan.

Tristrifluormethylarsin verhält sich wie die unpolaren Lösungsmittel unter 1.

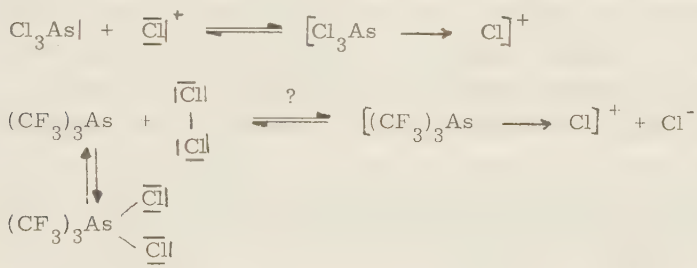
Bei den geschilderten Umsetzungen wurde wie beim Versuch mit Jodcyanid und Jodchlorid nach Jodverbindungen des Tristrifluormethylarsins gesucht. Es wurden aber keine Hinweise auf eine positiv verlaufende Reaktion gefunden.

1.2.1.6 Reaktion von Tristrifluormethylarsin mit Chlor

Läßt man Tristrifluormethylarsin statt mit Jod mit Chlor reagieren, so bildet sich Tristrifluormethyldichlor-arsin. Arsentrichlorid dagegen reagiert nicht mit Chlor. Setzt man dagegen Arsentrifluorid mit Chlor um, so erhält man Tetrachloroarsonium-hexafluoroarsenat (8, 32). Weiterhin sind Tetrachloroarsonium-Verbindungen mit Tetrachloroaluminat und -germanat, d.h. mit großen Anionen, bekannt.

Tauscht man die großen Anionen gegen kleine aus, so zerfällt das Tetrachloroarsoniumkation unter Bildung von Arsentrichlorid. Die großen Anionen stabilisieren also, wie aus den schon angegebenen Gründen, das Tetrachloroarsoniumkation.

Formal kann man diese Reaktion zumindestens primär als Donor-Akzeptor-Reaktion betrachten:



Es sollte untersucht werden, ob auch ein Tristrifluormethyl-chloro-arsoniumkation existiert.

Deshalb wurden Aluminiumchlorid und Tristrifluormethylarsin unter Luftausschluß zusammengebracht und mit einer stöchiometrischen Menge Chlor in einem Bombenrohr versetzt.

Nach einiger Zeit trat eine Veränderung auf. Es sah so aus, als ob sich etwas Aluminiumchlorid löste und dann eine andere Verbindung ausfiel. Nach 3 Stunden wurde das Bombenrohr unter Luftausschluß geöffnet.

Der Niederschlag wurde abfiltriert und qualitativ auf Aluminium, Chlor und Arsen untersucht. Es konnten nur Aluminium und Chlor gefunden werden. Der Niederschlag bestand also aus Aluminium-chlorid.

Das Filtrat wurde jodometrisch auf fünfwertiges Arsen untersucht. Es hatte einen Gehalt von 93 % Arsen(V). Eine gaschromatographische Untersuchung des Filtrats ergab, das es sich nur um eine Komponente handelte. Es hatte sich bei dieser Reaktion also fast quantitativ Tristrifluormethyl-dichloro-arsin gebildet.

Die Reaktion scheint über Tristrifluormethyl-chloro-arsonium-tetrachloroaluminat zu verlaufen, das jedoch wieder in Aluminiumchlorid und Tristrifluormethyl-dichloroarsin zerfällt. Ein gewichtiges Argument für die vorübergehende Ionenbildung ergibt sich aus dem schnellen Ablauf der Reaktion. Setzt man nämlich Tristrifluormethylarsin mit Chlor ohne Zusatz von Aluminiumchlorid um, so dauert die Reaktion 84 Stunden, während bei dem beschriebenen Versuch relativ schnell eine Reaktion eintrat.

Bei der direkten Umsetzung von Chlor mit Tristrifluormethylarsin wird je nach Versuchsbedingungen eine Vielzahl von Reaktionsprodukten gefunden. Mit Aluminiumchlorid als Katalysator wurde dagegen eine Methode gefunden, mit hoher Ausbeute in kurzer Zeit reines Tristrifluorarsendichlorid herzustellen.

1.2.2 Konduktometrische Untersuchungen in Schwefeldioxid

1.2.2.1 Einleitung

Wie schon in der Einführung erwähnt, eignet sich Schwefeldioxid als Akzeptorlösungsmittel gut zur Darstellung von Anionenkomplexen (10). Da die präparative Darstellung von Verbindungen mit einem Tristrifluormethylarsenatanion in Schwefeldioxid nicht gelang, sollte untersucht werden, ob in diesem Lösungsmittel eine Addukt- bzw. Anionenbildung mit Tristrifluormethylarsin durch konduktometrische Titration nachweisbar ist.

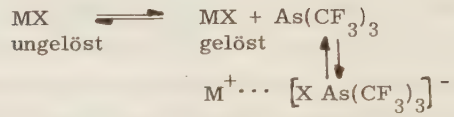
Beim Zusammengeben von Akzeptormolekülen mit verschiedenen Salzen, wie z.B. von Eisentrijodid mit Kaliumjodid oder von Antimonpentachlorid mit Kaliumchlorid, stellt man in flüssigem Schwefeldioxid Leitfähigkeitsänderungen fest, die auf die Bildung von Anionenkomplexen hindeuten (41).

Von den dreiwertigen Halogeniden der Elemente der V. Hauptgruppe sind bisher nur Antimon- und Arsentrichlorid, und zwar mit Thionylchlorid, titriert worden. Hierbei wurden Knickpunkte in der Leitfähigkeitskurve gefunden, die auf eine Addukt- bzw. Anionenkomplexbildung hindeuten. Da die Leitfähigkeit sehr gering ist, scheint der ionogene Charakter dieser Komplexe gering zu sein (27). Präparativ konnten diese Komplexe aber nicht isoliert werden. Das Gleichgewicht liegt wahrscheinlich weit auf der Seite der Ausgangsverbindungen, so daß bei der Isolierung der Komplexe diese wieder zerfallen.

1.2.2.2 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Cäsium- und Thalliumfluoriden und -chloriden

Die Fluoride und Chloride des Cäsiums und Thalliums lösen sich in Schwefeldioxid nur wenig. Gibt man zu diesen Suspensionen

Tristrifluormethylarsin, so könnte sich ein ionischer Komplex bilden, der sich in der Leitfähigkeit von den Ausgangsverbindungen unterscheidet:



Aus diesem Grund wurde eine Suspension der Salze mit einer Lösung von Tristrifluormethylarsin in Schwefeldioxid titriert. Eine Änderung der Leitfähigkeit konnte dabei aber nicht beobachtet werden.

1.2.2.3 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Tetramethylammoniumfluorid und -chlorid

Bei der Reaktion von Tetramethylammoniumfluorid und -chlorid mit Tristrifluormethylarsin konnte eine Titration durchgeführt werden, bei der die zu titrierenden Komponenten vollständig in Schwefeldioxid gelöst sind.

Bei den konduktometrischen Titrationen kommt es aufgrund der unterschiedlichen Leitfähigkeit der Ionen zu verschieden stark ausgeprägten Knickpunkten, je nachdem welche Komponente vorgelegt wird. Deshalb wurde sowohl Tristrifluormethylarsin als auch das entsprechende Tetramethylammoniumsalz vorgelegt und mit der anderen Komponente titriert.

Aber auch hier konnten keine Knickpunkte beobachtet werden. Ein Grund für das Nichterscheinen von Knickpunkten kann in der Konkurrenz des Akzeptors Schwefeldioxid mit dem Tristrifluormethylarsin liegen.

$$X^- + As(CF_3)_3 \rightleftharpoons [XAs(CF_3)_3]^-$$

$$X^- + SO_2 \rightleftharpoons X^- \cdot SO_2$$

Aufgrund der hohen Konzentration des Schwefeldioxids ist bei etwa gleich großer Akzeptorstärke die Bildung des Schwefeldioxidadduktes begünstigt.

1.2.2.4 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Thionylchlorid

1.2.2.4.1 Einleitung

W. Karcher titrierte eine Anzahl von Akzeptorhalogeniden wie Antimonpentachlorid, Antimontribromid, Arsentrichlorid u.a. mit Thionylchlorid (27).

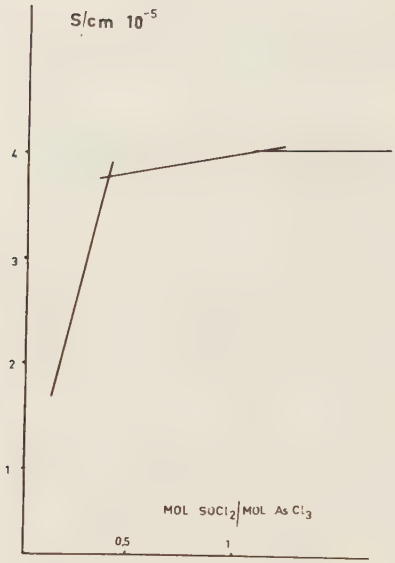
Als Ergebnis wurden Knickpunkte bei Molverhältnissen von 2 Mol Halogenid zu 1 Mol Thionylchlorid und 1 Mol Halogenid zu 1 Mol Thionylchlorid gefunden. Thionylchlorid bildet demnach mit den beschriebenen Halogeniden Komplexe des Typs $SOCl[MX_zCl]$ und $SO[MX_zCl]_2$, die jedoch nicht als feste Verbindung isoliert werden konnten.

Bei der Titration von Arsentrichlorid mit Thionylchlorid ergab sich der in Abb. 3 dargestellte Kurvenverlauf.

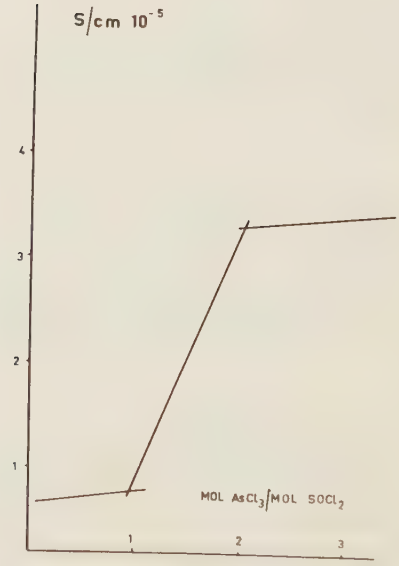
Bei Vorlage von Thionylchlorid steigt die Leitfähigkeit bei Zugabe von Arsentrichlorid zuerst langsam an; daraus kann auf die Bildung eines ionischen Komplexes

$$SOCl_2 + AsCl_3 \rightleftharpoons SOCl^+ + [ClAsCl_3]^-$$

geschlossen werden. Bei weiterer Zugabe von Arsentrichlorid, über ein Verhältnis von Thionylchlorid zu Arsentrichlorid von 1:1 hinaus, erhöht sich der Anstieg der Leitfähigkeit beträchtlich. Dies läßt auf eine noch weitergehende Dissoziation etwa nach



1,269 g Arsentrichlorid
vorgelegt;
titriert mit Thionylchlorid.



0,119 g Thionylchlorid
vorgelegt;
titriert mit Arsentrichlorid.

Abb. 3 : Titration von Arsentrichlorid mit Thionylchlorid
(nach W. Karcher (27))

$$SOCl^+ + AsCl_3 \rightleftharpoons SO^{2+} + [ClAsCl_3]^-$$

schließen. Da hier das $SOCl^+$ in das SO^{2+} übergeht, bedeutet das, daß SO^{2+} eine größere Ionenleitfähigkeit besitzt. Der Grund liegt sicherlich in der höheren Ladung bei geringerer Größe des SO^{2+}. Nach Erreichen eines Molverhältnisses von Arsentrichlorid zu Thionylchlorid wie 2 : 1 wird der Anstieg der Leitfähigkeit geringer.

Bei Vorlage von Arsentrichlorid steigt die Leitfähigkeit bei Zugabe von Thionylchlorid relativ stark an.
Da in diesem Fall Arsentrichlorid stets im Überschuß ist, findet hier folgende Reaktion statt:

$$2\ AsCl_3 + SOCl_2 \rightleftharpoons SO^{2+} + 2\ [AsCl_4]^-$$

Ab einem Molverhältnis von 2 : 1 von Arsentrichlorid zu Thionylchlorid steigt die Leitfähigkeit schwächer an.
Die folgende Reaktion ist dafür verantwortlich:

$$SO^{2+} + SOCl_2 \rightleftharpoons 2\ SOCl^+$$

Aus dem geringen Anstieg der Leitfähigkeit ergibt sich wiederum, daß das $SOCl^+$ eine geringere spezifischere Ionenleitfähigkeit als das SO^{2+} besitzt. Nach Erreichen eines Molverhältnisses von 1:1 steigt die Leitfähigkeit nicht mehr an.

1.2.2.4.2 Durchführung der Titration

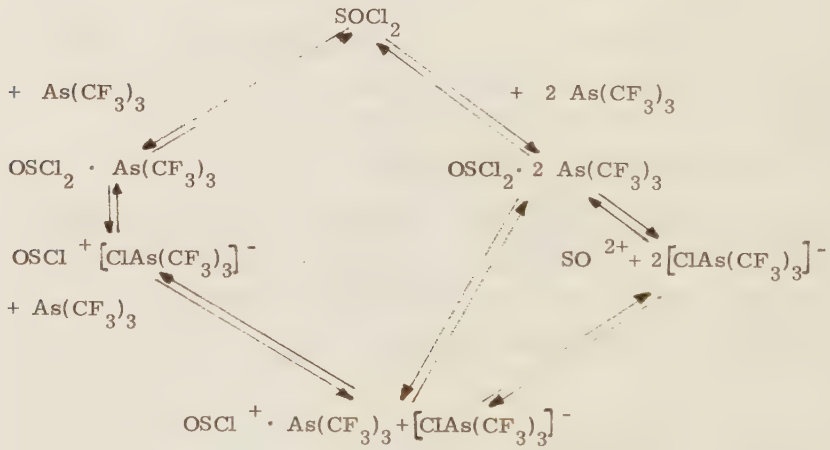
Jetzt sollte analog der Titration von Thionylchlorid mit Arsentrichlorid Tristrifluormethylarsin mit Thionylchlorid titriert werden. Für diese Titrationen kann man folgende Reaktionsgleichungen aufstellen:

$$SOCl_2 + As(CF_3)_3 \rightleftharpoons SOCl^+ + [ClAs(CF_3)_3]$$

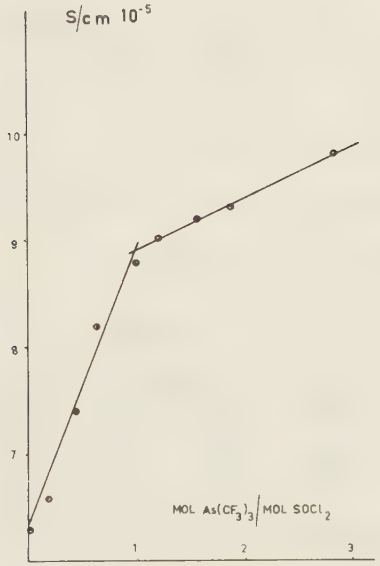
$$SOCl^+ + As(CF_3)_3 \rightleftharpoons SO^{2+} + [ClAs(CF_3)_3],$$

d.h. für den Fall analoger Reaktion wie bei Karcher sollten zwei Knickpunkte in der Leitfähigkeitskurve auftreten. Andererseits ist natürlich bei der genannten Reaktion die Bildung von undissoziierten Addukten nicht auszuschließen. Die Bildung von undissoziierten Addukten könnte zur Verschleierung von Knickpunkten in der Leitfähigkeitskurve führen.

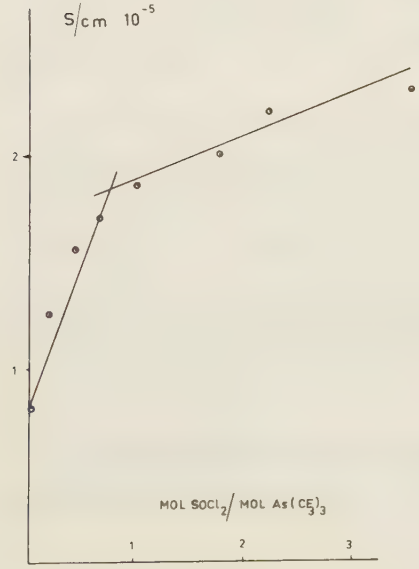
Die gesamte Reaktion wäre vielleicht folgendermaßen formulierbar:



Bei der Titration von Tristrifluormethylarsin mit Thionylchlorid tritt sowohl bei Vorlage von Tristrifluormethylarsin als auch bei Vorlage von Thionylchlorid innerhalb der Fehlergrenze ein Knickpunkt bei einem Molverhältnis von etwa 1:1 auf (Abb. 4).



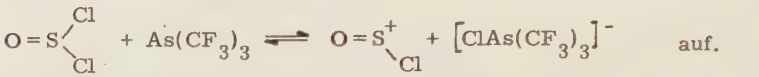
0,8317 g Thionylchlorid vorgelegt; titriert mit 5,5721 g Tristrifluormethylarsin (Tab. 5).



0,8129 g Tristrifluormethylarsin vorgelegt; titriert mit 1,2172 g Thionylchlorid (Tab. 6).

Abb. 4: Titration von Tristrifluormethylarsin mit Thionylchlorid

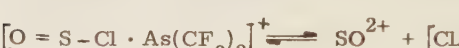
Legt man Thionylchlorid vor, tritt eine Steigerung der Leitfähigkeit bis zu einem Molverhältnis 1 : 1 entsprechend der Gleichung



auf.

Bei weiterer Zugabe von Tristrifluormethylarsin steigt die Leitfähigkeit schwächer an. Die Reaktion sollte jetzt stattfinden:

Da die Konzentration des Tristrifluormethylchloroarsenations weiter zunimmt und außerdem SO^{2+} Ionen gebildet werden, sollte in Analogie zur Arbeit von Karcher die Leitfähigkeit stärker ansteigen. Der geringere Leitfähigkeitsanstieg deutet auf verstärkte Bildung eines nichtionogenen Komplexes hin; das Gleichgewicht

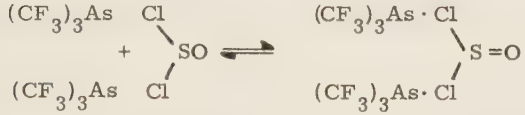


liegt weit auf der Seite des Adduktes und es werden nur wenig SO^{2+} und Arsenationen gebildet.

Nach Erreichen eines Molverhältnisses von 2:1 von Tristrifluormethylarsin zu Thionylchlorid sollte kein Anstieg der Leitfähigkeit mehr zu beobachten sein, da Tristrifluormethylarsin keine Leitfähigkeit besitzt. Tatsächlich steigt die Leitfähigkeit jedoch weiter an. Der Grund liegt wahrscheinlich wiederum in dem erwähnten Gleichgewicht. Die Zugabe von Tristrifluormethylarsin führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts, also zur Bildung von Thionyl- und Arsenationen.

Legt man Tristrifluormethylarsin vor und titriert mit Thionylchlorid, so erhält man wiederum innerhalb der Fehlergrenze einen Knickpunkt bei einem Molverhältnis 1:1.

Bei dieser Titration wird das umgekehrte Reaktionsschema wie bei Vorlage von Thionylchlorid durchlaufen.



$$SO^{2+} + 2\,[(CF_3)_3AsCl]^- \rightleftharpoons [(CF_3)_3AsCl]^- + [(CF_3)_3As\cdot ClSO]^+$$

Der Leitfähigkeitsanstieg ist bedingt durch die Bildung von $SOCl^+$- und $[As(CF_3)_3Cl]^-$-Ionen und zusätzlich durch den geringen Anteil von SO^{2+} aus dem Gleichgewicht:

$$[(CF_3)_3As\cdot ClSO]^+ \rightleftharpoons SO^{2+} + [ClAs(CF_3)_3]^-$$

Die Verschleierung des Knickpunktes bei einem Molverhältnis von Tristrifluormethylarsin zu Thionylchlorid wie 2:1 erfolgt aus dem gleichen Grund wie bei den Titrationen, bei denen Thionylchlorid vorgelegt wurde.

Daß die Verbindung $SO[As(CF_3)_3Cl]_2$ schwächer dissoziiert ist als die Verbindung $SOCl[As(CF_3)_3Cl]$, istauch verständlich, denn die Ionentrennungsarbeit in SO^{2+} und 2 $[As(CF_3)_3Cl]^-$ ist sicher größer als die in $SOCl^+$ und $[As(CF_3)_3Cl]^-$ (26).

Vergleicht man die Titrationen von Arsentrichlorid und Tristrifluormethylarsin mit Thionylchlorid, so ergibt sich, daß der Arsentrichloridkomplex bedeutend schwächer dissoziiert als Tristrifluormethylarsinkomplex.
Tristrifluormethylarsin scheint demnach ein schwächerer Akzeptor als Arsentrichlorid zu sein.

1.2.2.5 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Nitrosylchlorid

Weiterhin sollte untersucht werden, ob auch bei der Titration von Tristrifluormethylarsin mit Nitrosylchlorid Leitfähigkeitsänderungen auftreten.

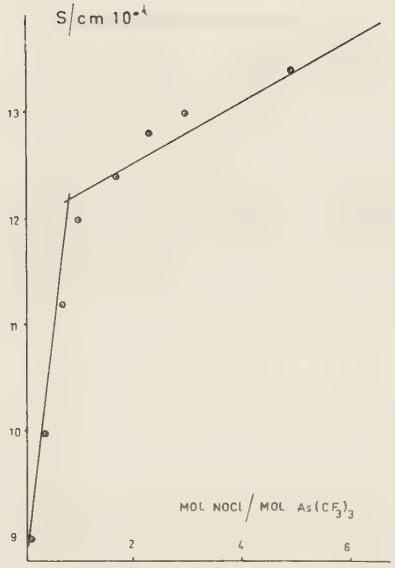
Legt man die Gleichung

$$NOCl + As(CF_3)_3 \rightleftharpoons NO\left[ClAs(CF_3)_3\right]$$

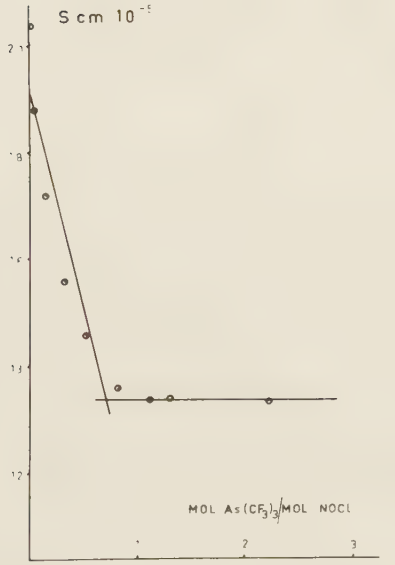
zugrunde, so würde sich bei der Titration nur ein Knickpunkt ergeben. Das trat auch ein.
Diese Reaktion ist nicht ohne weiteres vorauszusetzen, da bei der Titration von Arsentrichlorid mit Nitrosylchlorid in Arsentrichlorid als Lösungsmittel von einigen Autoren auch eine Verbindungsbildung von 2 Mol Nitrosylchlorid mit 1 Mol Arsentrichlorid vermutet wird (33).

Titriert man eine Lösung von Nitrosylchlorid in Schwefeldioxid mit Tristrifluormethylarsin, so sinkt die Leitfähigkeit ab. Innerhalb der Fehlergrenze wird bei einem Molverhältnis von 1:1 der niedrigste Wert erreicht. Weitere Zugabe von Tristrifluormethylarsin führt zu keiner weiteren Änderung der Leitfähigkeit mehr (Abb. 5). Bei der Titration tritt eine Trübung der Lösung ein, die auf die Bildung einer unlöslichen Verbindung hinweist.

Legt man Tristrifluormethylarsin vor und titriert mit Nitrosylchlorid, so tritt eine Steigerung der Leitfähigkeit auf. Nach Erreichen eines Molverhältnisses von 1:1 verringert sich der Anstieg unter Ausbildung eines klar erkennbaren Knickpunktes (Abb. 5). Bei dieser Titration tritt ebenfalls eine Trübung auf.
Die Titrationen deuten eindeutig auf die Bildung eines Nitrosylkomplexes des Tristrifluormethylarsins hin.



0,4792 g Tristrifluormethylarsin vorgelegt;
titriert mit 0,6695 g Nitrosylchlorid (Tab. 11).



0,2578 g Nitrosylchlorid vorgelegt;
titriert mit 2,4997 g Tristrifluormethylarsin (Tab. 8).

Abb. 5 : Titration von Tristrifluormethylarsin mit Nitrosylchlorid

Die die Trübung hervorrufende Verbindung wurde aufgrund der kleinen Menge und der Schwierigkeit der Isolierung aus dem Titrationsgefäß nicht näher untersucht. Es kann sich hierbei entweder um die Nitrosylverbindung oder um das auch präparativ hergestellte (Abschnitt 1.2.1.3) Oxydationsprodukt des Tristrifluormethylarsins handeln. Die Schwerlöslichkeit des Nitrosylkomplexes steht nicht im Widerspruch zu anderen Nitrosylverbindungen: Nitrosylchlorid bildet nur mit Aluminiumchlorid und Antimonpentachlorid in Schwefeldioxid gut lösliche Komplexe.

1.2.2.6 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Jodperchlorat

Da es nicht gelungen war, präparativ CT-Komplexe vom Tristrifluormethylarsin bzw. $[(CF_3)_3AsJ]^+$ Kationen herzustellen, sollte analog der konduktometrischen Titrationen von Tristrifluormethylarsin mit Chloriden und Fluoriden versucht werden, auf diese Weise Komplexbildungen zu untersuchen. Z.B. besitzt Jod in Pyridin eine beträchtliche Leitfähigkeit (47).

$$J_2 + Py \rightleftharpoons [J\text{-}J\cdots Py] \rightleftharpoons J^- [J\cdots Py]^+$$

In einer Arbeit von Alcock wurde die Reaktion von Silberperchlorat mit Jod in ätherischer Lösung konduktometrisch verfolgt. Bei Vorlage von Jod konnte ein befriedigender Knickpunkt gefunden werden (30). Analog diesen Ergebnissen sollte Jod in Schwefeldioxid vorgelegt und mit Silberperchlorat titriert werden. Nach Erreichen des Knickpunktes könnte dann durch Titration mit Tristrifluormethylarsin eine Änderung der Leitfähigkeit auftreten, die ihre Ursache in der Bildung eines Komplexes von Jodperchlorat mit Tristrifluormethylarsin hätte.

Der Versuch scheiterte jedoch an der geringen Löslichkeit von Jod und Silberperchlorat in Schwefeldioxid.

Um trotzdem zu Ergebnissen zu kommen, wurden Silberperchlorat und Jod in äquimolaren Mengen in Schwefeldioxid gebracht, wobei sich eine Suspension bildete. Die Bildung von gelbem Silberjodid lief langsam ab, dabei verschwand die rötliche Farbe des Jods. Titration mit Tristrifluormethylarsin führte aber nicht zu einer Änderung der Leitfähigkeit.

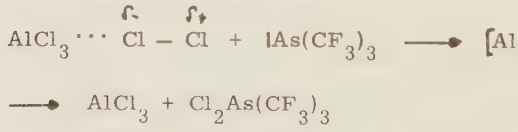
1.2.3 Diskussion der Ergebnisse

1.2.3.1 Ergebnisse der präparativen Untersuchungen

Während in der Literatur komplexe Anionen mit Arsentrifluorid und -trichlorid, wie in der Einleitung angeführt, dargestellt worden sind, konnten bei Anwendung analoger Verfahren mit Tristrifluormethylarsin keine derartigen Anionen erhalten werden. Die Akzeptoreigenschaften des Tristrifluormethylarsins sind demnach geringer als die des Arsentrifluorids und -trichlorids.

Bei den Umsetzungen von Tristrifluormethylarsin mit Chlor und Aluminiumchlorid, Stickstofftrichlorid und Nitrosylchlorid entstanden keine Komplexe, in denen Tristrifluormethylarsin als Donor fungiert. Es wurden aber Oxydationsprodukte erhalten. Der Reaktionsablauf bei der Bildung dieser Oxydationsprodukte kann durch intermediäres Auftreten von Verbindungen, in denen Tristrifluormethylarsin Donoreigenschaften besitzt, gedeutet werden. Aufgrund der schon erwähnten Kontraktion der Orbitale beim Tristrifluormethylarsin ist die Überlappungsenergie mit dem Reaktionspartner, im Gegensatz zum Arsentrichlorid, so groß, daß sich in weiterer Umsetzung Oxydationsprodukte bilden.

Bei der Umsetzung von Tristrifluormethylarsin mit Chlor und Aluminiumchlorid entsteht deshalb kein Arsoniumkation, sondern Tristrifluormethylarsendichlorid.



Die Reaktion von Tristrifluormethylarsin mit Stickstofftrichlorid wird wahrscheinlich analog der Umsetzung von Phosphorverbindungen mit Stickstofftrichlorid ablaufen (50, 51). Hierbei soll aus dem Stickstofftrichlorid, wie berichtet, Chlorimen entstehen. Das Elektronensextett am Stickstoff wird dann durch das freie Elektronenpaar des Tristrifluormethylarsins zum Oktett aufgefüllt.

$$Cl-\underline{\overline{N}} + |As(CF_3)_3 \longrightarrow Cl-\underline{\overline{N}}-As(CF_3)_3 \longrightarrow As_x(CF_3)_yN_z \quad ?$$

Bei der Umsetzung von Tristrifluormethylarsin mit Nitrosylchlorid sollte analog dem Arsentrichlorid ein Nitrosylarsenat erwartet werden. Das Auftreten des Tetratrifluormethylarsenoxids legt aber als Zwischenstufe ein Nitrosylarsoniumchlorid nahe, das dann zum Oxid weiter reagiert.

$$Cl^- + [N\equiv O]^+ + As(CF_3)_3 \longrightarrow Cl^- [NOAs(CF_3)_3]^+$$

$$\longrightarrow (CF_3)_3As_2O_3$$

1.2.3.2 Ergebnisse der konduktometrischen Untersuchungen

Die bei den Titrationen erhaltenen Ergebnisse wurden analog der Arbeit von Karcher (27) interpretiert, wobei das Auftreten von Knickpunkten in der Leitfähigkeitskurve durch die Bildung von Arsenatanionen erklärt wird, d.h. Tristrifluormethylarsin besitzt Akzeptoreigenschaften.

Aber sowohl ein Vergleich mit den präparativ gefundenen Ergebnissen , als auch mit den Titrationen des Tristrifluormethylarsins mit Cäsium-, Thallium- und Tetramethylammoniumfluoriden und

-chloriden lassen Zweifel an dieser Interpretation aufkommen. Es erscheint unverständlich, daß die stärkeren Donoren Fluorid und Chlorid nicht mit Tristrifluormethylarsin reagieren, während die nur schwach dissoziierenden Säurehalogenide, Thionyl- und Nitrosylchlorid, sich mit Tristrifluormethylarsin umsetzen.

Eine Interpretation der konduktometrischen Titrationen unter der Annahme, daß Tristrifluormethylarsin Donoreigenschaften besitzt, hebt diese Widersprüche auf; z.B. besitzen laut Literatur (39, 40) Nitrosyl- und Thionylchlorid auch Akzeptoreigenschaften.

Bei der Titration von Nitrosylchlorid mit Tristrifluormethylarsin würde sich dann, wie schon in vorherigen Kapiteln erwähnt, Nitrosylarsoniumchlorid bilden. Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve bei der Titration von Thionylchlorid mit Tristrifluormethylarsin könnte nach zwei, nicht grundsätzlich voneinander verschiedenen Mechanismen erklärt werden:

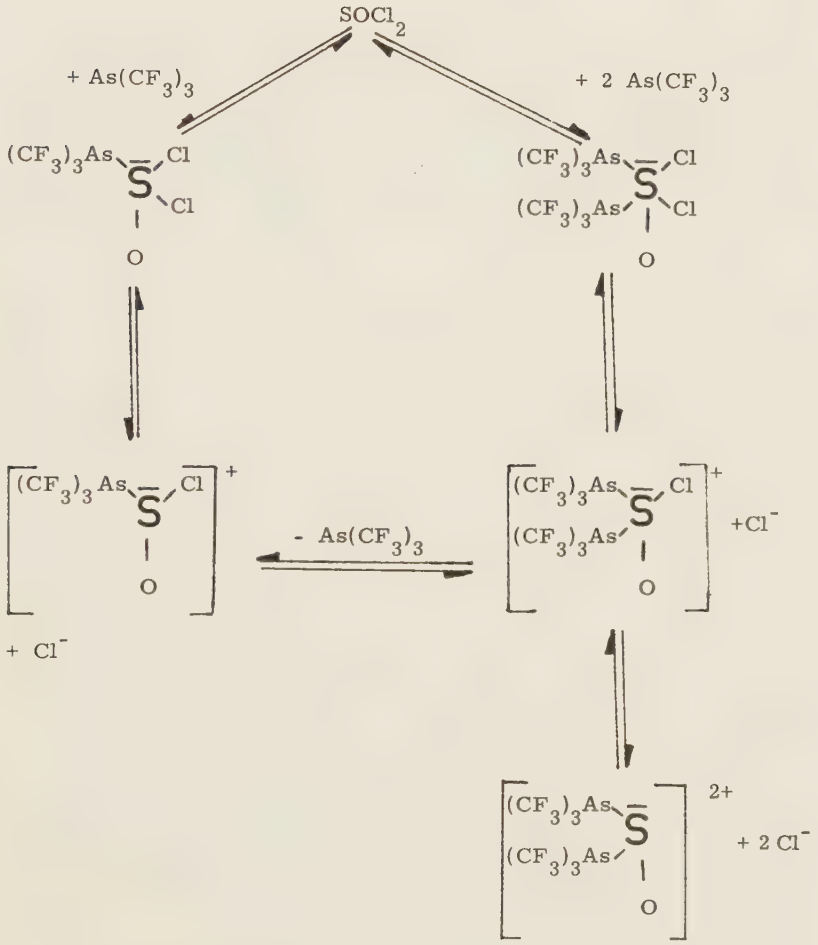
1. Die Neutralisation von Thionylchlorid mit Sulfiten in Schwefeldioxid kann durch die Bildung eines intermediären Komplexes erklärt werden (56). Für die Reaktionen von Tristrifluormethylarsin mit Thionylchlorid ergäben sich dann folgende Reaktionen:

$$(CF_3)_3As + SOCl_2 \rightleftharpoons [(CF_3)_3As \cdot SOCl_2]$$

$$[(CF_3)_3As \cdot SO]^{2+} + 2\ Cl^- \rightleftharpoons [(CF_3)_3As \cdot SOCl]^+ + Cl^-$$

2. Spandau und Brunneck (21, 22) erklären eine Anomalie in der Leitfähigkeitskurve von Tetramethylammoniumsalzen in Thionylchlorid mit der Bildung von Komplexen bei der die Oktettschale des Schwefels zum Dezett und Dodezett aufgeweitet wird. Für die Umsetzung von Tristrifluormethylarsin mit Thionyl-

chlorid könnte man folgende Gleichungen aufstellen:



Für diese beiden Möglichkeiten spricht weiterhin, daß keine Thionyl-Kationen auftreten. Neuere Untersuchungen sprechen nämlich gegen das Auftreten von Thionylkationen in flüssigem Schwefeldioxid (56).

Abschließend ergibt sich, daß aus den bisher gewonnenen Ergebnissen kein exakter Hinweis auf Donor- oder Akzeptoreigenschaften des Tristrifluormethylarsins gefunden werden konnte. Die dargelegten Gründe machen wahrscheinlich, daß Tristrifluormethylarsin keine Akzeptor-, sondern nur Donoreigenschaften besitzt.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Apparative Einrichtungen

2.1.1 Hochvakuumanlage

Zur Durchführung der Versuche diente eine Hochvakuumapparatur. Eine nähere Beschreibung befindet sich in der vorausgegangenen Diplomarbeit (2). Ergänzt wurde die Anlage durch eine Sublimationsapparatur, die in Abbildung 6 kurz skizziert ist.

2.1.2 Apparatur zur Bestimmung der Leitfähigkeit

Zur Messung der spezifischen Leitfähigkeiten wurde eine Leitfähigkeitszelle konstruiert (Abb. 7). Es handelt sich um einen U-förmigen Glaskörper, an dessen einem Ende sich ein 14,5er Schliff befindet, der mit einer kühlbaren Bürette verbunden werden kann. Am anderen Ende befindet sich ein 29er Schliff. Hier wird die Elektrode in die Zelle eingebracht. Ein weiterer Hahn mit Schliff dient zum Beschicken der Zelle mit den gewünschten Reagentien und dem Schwefeldioxid. Die Platinelektroden hatten eine Größe von 2 x 2,5cm und einen Abstand von 0,2 cm. Bei der Bürette handelt es sich um ein graduiertes Rohr, das mit einem Kühlmantel umgeben ist. An der einen Seite befindet sich ein Hahn mit Schliff zur Verbindung mit dem Leitfähigkeitsgefäß. An der anderen Seite sind drei Schliffe mit Hahn angebracht. Durch diese Schliffe können das Schwefeldioxid und die entsprechenden Substanzen in die Bürette eingebracht werden.

Als Leitfähigkeitsmeßbrücke dient ein Phillipsgerät PR 9500. Die Leitfähigkeitskonstante wurde mit 1,2 bestimmt.

h = Hahn

s = Schliff

P = Pumpstand

M = Manometer

f = Kühlfallen

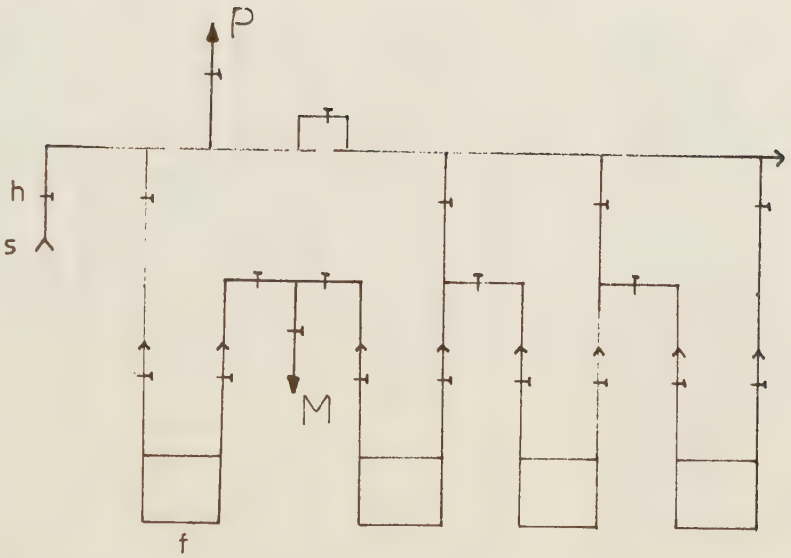


Abb. 6 Sublimationsapparatur

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Apparative Einrichtungen

2.1.1 Hochvakuumanlage

Zur Durchführung der Versuche diente eine Hochvakuumapparatur. Eine nähere Beschreibung befindet sich in der vorausgegangenen Diplomarbeit (2). Ergänzt wurde die Anlage durch eine Sublimationsapparatur, die in Abbildung 6 kurz skizziert ist.

2.1.2 Apparatur zur Bestimmung der Leitfähigkeit

Zur Messung der spezifischen Leitfähigkeiten wurde eine Leitfähigkeitszelle konstruiert (Abb. 7). Es handelt sich um einen U-förmigen Glaskörper, an dessen einem Ende sich ein 14,5er Schliff befindet, der mit einer kühlbaren Bürette verbunden werden kann. Am anderen Ende befindet sich ein 29er Schliff. Hier wird die Elektrode in die Zelle eingebracht. Ein weiterer Hahn mit Schliff dient zum Beschicken der Zelle mit den gewünschten Reagentien und dem Schwefeldioxid. Die Platinelektroden hatten eine Größe von 2 x 2,5cm und einen Abstand von 0,2 cm. Bei der Bürette handelt es sich um ein graduiertes Rohr, das mit einem Kühlmantel umgeben ist. An der einen Seite befindet sich ein Hahn mit Schliff zur Verbindung mit dem Leitfähigkeitsgefäß. An der anderen Seite sind drei Schliffe mit Hahn angebracht. Durch diese Schliffe können das Schwefeldioxid und die entsprechenden Substanzen in die Bürette eingebracht werden.

Als Leitfähigkeitsmeßbrücke dient ein Phillipsgerät PR 9500. Die Leitfähigkeitskonstante wurde mit 1,2 bestimmt.

h = Hahn

s = Schliff

P = Pumpstand

M = Manometer

f = Kühlfallen

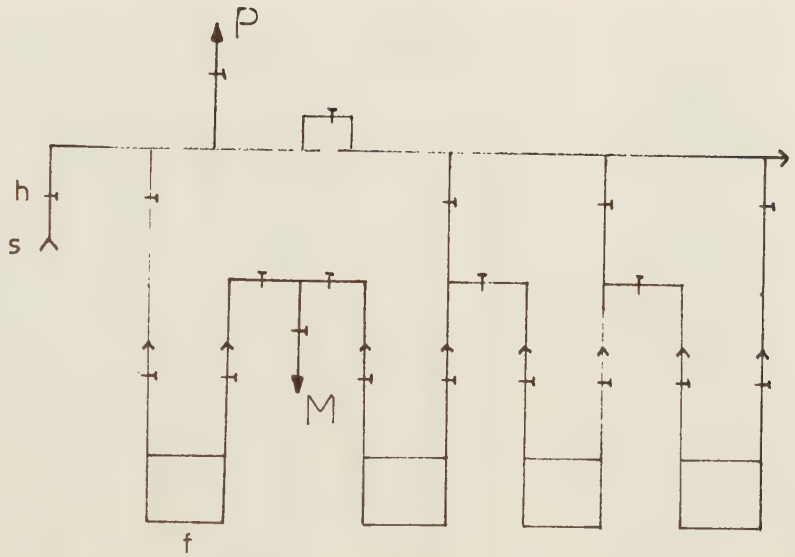
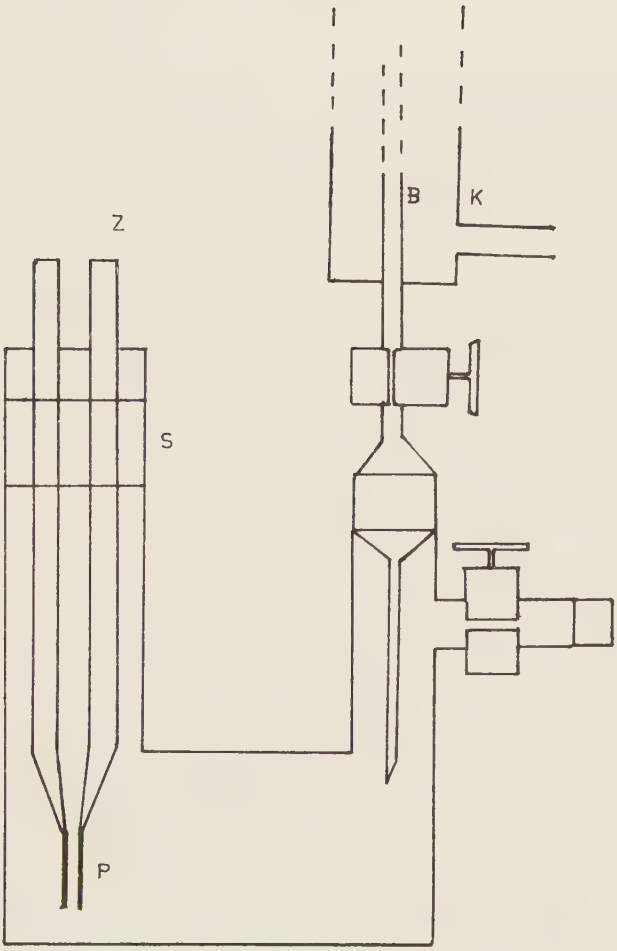


Abb. 6 Sublimationsapparatur



K = Kühler
B = Bürette
Z = Cu-Zuleitung
P = Platinelektroden
S = Schliff

Abb. 7 : Leitfähigkeitszelle

2.1.3 Sonstige Geräte

Als Ultrakryostat dient ein Gerät der Firma LAUDA, Typ UK 80 DW. Das Gerät besitzt ein Kühlbad und einen geschlossenen Kühlmittelkreislauf. Es können Temperaturen bis -90^{o} erzeugt werden.

Als IR-Spektrograph wurde ein Infrared Spectrophotometer IR 10 der Firma BECKMAN benutzt.

Weiterhin wurde eine Gaszelle mit folgenden Abmessungen benutzt: Länge 10 cm, Durchmesser 2 cm.

2.2 Präparativer Teil

2.2.1 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

2.2.1.1 Darstellung und Reinigung von Tristrifluormethylarsin

Zur Darstellung der Trifluormethylverbindung des Arsens werden nach Walaschewsky (29,42) 100 g As mit dem Stahlmörser zerkleinert und mit etwa 20 g Tonscherben in einen nichtrostenden Autoklaven gegeben. Dann kondensiert man 40 g Trifluorjodmethan in den Autoklaven, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Nun wird der Autoklav etwa 20 Stunden auf 220° erwärmt. Die entstandenen gasförmigen Produkte und nicht umgesetztes Trifluorjodmethan werden dann in eine Kühlfalle kondensiert. Durch fraktionierte Sublimation trennt man die Komponenten. Wenn hauptsächlich Tristrifluormethylarsin gewünscht wird, werden die Trifluormethylarsinjodide in eine Kühlfalle (– 63°, schmelzendes Chloroform) gemeinsam aufgefangen. Die Hauptmenge des Tristrifluormethylarsins kondensiert in einer Kühlfalle von –100° (Methanol), während das Trifluormethyljodid in eine Kühlfalle von –196° (flüssiger Stickstoff) sublimiert.

Während die Arsinjodide sehr gut abgetrennt werden, enthält das Tristrifluormethylarsin noch wechselnde Mengen Trifluormethyljodid. Durch mehrmalige Fraktionierung gelingt dann eine vollständige Trennung. Die Reinheit des Tristrifluormethylarsins wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen untersucht. Die Verunreinigungen lagen unter einem Prozent. Trotzdem enthielt das Produkt noch Spuren von Jod, welches sich durch eine rötliche Farbe bemerkbar machte. Durch Schütteln mit Quecksilber erhält man aber ein farbloses Produkt.

Die Ausbeuten schwankten in beträchtlichen Grenzen (10 %-70 %). Der Erfolg der Sublimation hing ganz besonders von der Verdunstungs-

geschwindigkeit des Rohproduktes ab. Langsame Verdunstung führt zu reineren Arsenverbindungen, aber geringeren Ausbeuten.

Die Mischung von Arsen und Tonscherben wurde mehrmals benutzt. Die entstandenen Arsinjodide wurden wieder in den Autoklaven gegeben, in welchem Disproportionierung in Tristrifluormethylarsin und Arsentrijodid stattfindet.

2.2.1.2 Reinigung des Schwefeldioxids

Aus einer Bombe entnommenes Schwefeldioxid wird zur Entfernung von Schwefeltrioxid und Wasser durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und dann in einen Kolben, der Phosphorpentoxid enthält, kondensiert. Gekühlt wird mit einer Methanol-Trockeneismischung. Da durch dieses Verfahren keine vollständige Entfernung des Wassers möglich ist, muß man das Schwefeldioxid mehrmals über Phosphorpentoxid destillieren. Dieses so gereinigte Schwefeldioxid wird vor der Titration nochmals in einen Kolben mit Phosphorpentoxid kondensiert und dann erst in das Titrationsgefäß geleitet (41).

2.2.1.3 Darstellung von Tetramethylammoniumfluorid

Tetramethylammoniumfluorid gewinnt man durch Umsetzen von 25%-iger Tetramethylammoniumhydroxidlösung mit konzentrierter Flußsäure. Man läßt im Hochvakuum das Wasser verdunsten. Um ein wasserfreies Salz zu bekommen, erwärmt man auf 160°. Das entstandene Salz ist sehr hygroskopisch (46).

2.2.1.4 Reinigung von Thionylchlorid

Das käuflich erworbene Thionylchlorid wurde durch fraktionierte Kondensation gereinigt. Aus einer Kühlfalle kondensiert ein Teil des Thionylchlorids in zwei hintereinandergeschaltete Kühlfallen, die auf -20° bzw. -100° gekühlt werden. Es wird nicht alles Thionylchlorid überkondensiert, damit höhersiedende Anteile zurückbleiben. Die -20^{0}-Fraktion ergab ein IR-Spektrum, das dem in der Literatur angegebenen entsprach.

2.2.1.5 Reinigung von Nitrosylchlorid

Das Nitrosylchlorid wurde ebenfalls durch fraktionierte Kondensation gereinigt. Man verfährt analog der Reinigung von Thionylchlorid. Als Kühlfallentemperatur werden -100° (Methanol) und -196° (flüssiger Stickstoff) benutzt. Das Nitrosylchlorid befindet sich in der -100°-Falle und ist IR-spektroskopisch rein.

2.2.1.6 Darstellung der Silbersalze

Silberperchlorat wird durch Zusammengeben von Silbercarbonat und Perchlorsäure gewonnen. Getrocknet wird am Hochvakuum.

Silberpalmitat und -stearat (31) werden durch Auflösen der entsprechenden Menge Fettsäure im Ammoniakwasser (leichter Überschuß) und Zugabe eines leichten Überschusses von Silbernitrat gewonnen. Wenn sich die Fettsäuren nicht ganz lösen, gibt man etwas Äthylalkohol hinzu. Das ausgefallene Silbersalz der Fettsäure wird abfiltriert und mit Wasser und Aceton gewaschen. Durch Trocknen im Trockenschrank erhält man ein wasserfreies Produkt.

Die Silbersalze müssen in dunklen Gefäßen aufbewahrt werden, da sich besonders die fettsauren Salze sonst dunkel verfärben.

2.2.1.7 Reinigung der übrigen Substanzen

Die weiterhin benötigten Verbindungen wurden käuflich erworben und wenn nötig umkristallisiert.

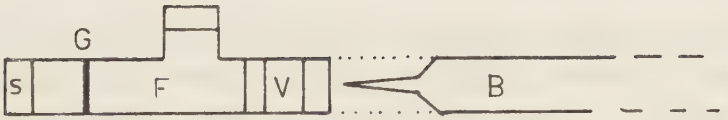
2.2.2 Umsetzungen

2.2.2.1 Umsetzungen von Tristrifluormethylarsin mit Cäsium-, Thallium- und Tetramethylammoniumfluoriden und -chloriden

1 mmol der betreffenden Salze wird in ein Bombenrohr gegeben. Das Bombenrohr besteht im unteren Teil aus dickwandigem Pyrexglas, an das ein 14,5er Schliff und ein seitlicher Ansatz mit Hahn zum Spülen mit Stickstoff angeschlossen ist. Das Bombenrohr wird jetzt mit der Hochvakuumapparatur verbunden und evakuiert. Dann kondensiert man 10 mmol Tristrifluormethylarsin (2,83 g) auf das betreffende Salz und schmilzt unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff das Bombenrohr ab. Nach Erwärmen des Bombenrohres auf Zimmertemperatur, schüttelt man mit einer Schüttelmaschine.

Es wurde bei allen Versuchen einmal 12 Stunden, dann 24 Stunden und danach 48 Stunden geschüttelt.

Nach dem Schütteln wird das Bombenrohr wieder mit flüssigem Stickstoff gekühlt und dann mit einem Glasschneider angeritzt. Über das Bombenrohr wird ein Polyäthylenschlauch gezogen, an dem sich ein 14,5er Schliff befindet. Den Schliff verbindet man nun mit einer Fritte, an der sich ein seitlicher Ansatz mit Hahn zum Spülen mit reinem Stickstoff befindet. Zur Aufnahme des Filtrats befindet sich



G = Glasfritte
F = Filtriergefäß
V = Verbindungsstück
B = Bombenrohr
S = Schliff

Abb. 8 : Apparatur zur Filtration unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß

A = Verbindungsstück mit Auswölbung

B = Bombenrohr mit Spitze

S = Schliff

Abb. 9 : Apparatur zum Zerbrechen von Bombenrohren

an der Fritte ein Schlenkrohr, das mit seinem seitlichen Ansatz an der Hochvakuumapparatur angeschlossen ist. (Abbildung 8) Jetzt wird das System evakuiert und dann durch Schließen eines Hahnes wieder vom Hochvakuum abgetrennt. Danach bricht man das angeritzte Stück am Bombenrohr durch Druck gegen den 14,5er Schliff ab. Nun läuft die Suspension über die Fritte, wobei sich die festen von den flüssigen Bestandteilen trennen. Danach wird das Filtrat aus dem Schlenkrohr mittels der Hochvakuumapparatur abgezogen und in ein anderes Schlenkrohr kondensiert. Beim Abziehen des Filtrats blieben keine festen Rückstände zurück.

Vom festen Rückstand stellt man unter Luftausschluß einen KBr-Preßling und eine Nujolsuspension her, die IR-spektroskopisch auf CF-Banden untersucht werden. Mit dem festen Rückstand wird weiterhin eine Marshsche Probe auf Arsen gemacht.

Da das Filtrat mehrere Komponenten enthalten kann, wird es vollständig in eine Gaszelle kondensiert und dann wieder abgezogen, bis sich ein Druck von etwa 2 Torr eingestellt hat. Die jetzt vorhandenen schwerer flüchtigen Komponenten werden IR-spektroskopisch untersucht.
Um den eventuell leichter flüchtigen Anteil IR-spektroskopisch zu vermessen, wird das Filtrat so weit erwärmt bis sich ein Druck von etwa 2 Torr einstellt.

Die Ergebnisse gaben keinen Hinweis auf Reaktionsprodukte. Im festen Rückstand wurden keine CF-Banden gefunden und auch der Arsen-Nachweis war negativ. Im Filtrat konnte nur Tristrifluormethylarsin nachgewiesen werden.

Um zu untersuchen, ob durch Anwendung von Wärme Reaktion eintritt, sollten entsprechende Versuche bei höherer Temperatur gemacht werden. Die Verfahrensweise entspricht den schon beschriebe-

nen Versuchen. Die Bombenrohre werden jedoch nicht geschüttelt, sondern in einem Wasserbad auf 60°, 80° und 100° erwärmt. Die Versuche bei 60° und 80° wurden 24 Stunden, der bei 100° wurde 8 Stunden durchgeführt. Auch bei Anwendung dieser Temperaturen ergab sich kein Hinweis auf eine Verbindungsbildung.

2.2.2.2 Umsetzungen von Tristrifluormethylarsin mit Tetramethylammoniumfluorid und -chlorid in flüssigem Schwefeldioxid

Schwefeldioxid und Tristrifluormethylarsin mischen sich, wie Versuche zeigten, bei Temperaturen unter -30° in jedem Verhältnis. Erhöht man die Temperatur, so tritt teilweise Entmischung ein. Tetramethylammoniumfluorid und -chlorid lösen sich ebenfalls in Schwefeldioxid.

Beim Versuch zur Darstellung einer Verbindung zwischen den Tetramethylammoniumsalzen und der Trifluormethylverbindung des Arsens wurde folgendermaßen verfahren: 10 mmol Tetramethylammoniumsalz werden in ein Schlenkrohr gegeben. Dannwerden 20 ml Schwefeldioxid und 15 mmol Tristrifluormethylarsin (3,25 g) hinzukondensiert. Jetzt erwärmt man auf -35° und rührt. Es bildet sich eine klare Lösung. Nach 1 Stunde werden das Schwefeldioxid und das Arsentristrifluormethyl wieder abgezogen, und das zurückgebliebene Salz wird IR-spektroskopisch auf CF-Schwingungen und qualitativ auf Arsen (Marshsche Probe) untersucht.

Bei dem zurückgebliebenen Salz handelte es sich um den Schwefeldioxidkomplex der Tetramethylammoniumverbindung.

2.2.2.3 Umsetzungen von Tristrifluormethylarsin mit Thionylchlorid und Nitrosylchlorid

1 mmol des entsprechenden Säurechlorides und 10 mmol Tristrifluormethylarsin werden in ein Bombenrohr kondensiert. Dann schmilzt man das Bombenrohr ab. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur schüttelt man das Bombenrohr.

Bei der Umsetzung mit Thionylchlorid konnten keine Hinweise auf eine Adduktbildung gefunden werden. IR-spektroskopische Untersuchungen der Gasphase zeigten nebeneinander Thionylchlorid und Tristrifluormethylarsin.

Bei der Umsetzung mit Nitrosylchlorid fiel dagegen nach etwa 8 Stunden ein Niederschlag aus. Die Menge des Niederschlags nimmt bei längerer Reaktionszeit zu. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wurde das Filtrat mit Hilfe einer Gaszelle IR-spektroskopisch untersucht. Es befanden sich nur Nitrosylchlorid und Tristrifluormethylarsin in der Gasphase. Verschiebungen von Banden konnten nicht gefunden werden.

Vom leicht gelblichen Niederschlag wurden unter Luftausschluß sowohl ein KBr-Preßling als auch eine Nujolsuspension IR-spektroskopisch untersucht. Der Niederschlag konnte in Wasser gelöst werden; nach Abziehen des Wassers im Hochvakuum verblieb eine weiße Substanz, deren IR-Spektrum mit dem der ursprünglichen Spektren des Niederschlags übereinstimmte.

Ein Teil des entstandenen Produkts wird in Wasser gelöst. Es reagiert stark sauer. Mit Silbernitrat fällt kein Silberchlorid aus. Macht man die Lösung alkalisch, entwickelt sich ein Gas, welches durch ein IR-Spektrum als Trifluoromethan identifiziert wird. Die Marshsche Probe auf Arsen ist positiv.

Zur quantitativen Bestimmung wird eine bestimmte Menge unter Luft-

abschluß in ein Schlenkrohr eingewogen und an eine Hochvakuumanlage mit Töplerpumpe angeschlossen. Durch 30 %ige Natronlauge wird die Substanz dann zersetzt. Das entstandene Gas pumpt man mit der Töplerpumpe in eine Bürette.

Ergebnis:

Einwaage	Ausbeute (auf CF_3 berechnet)
107 mg	61 mg (57 % der Einwaage)
19 mg	10,6 mg (55,9 % ")

Die alkalischen Proben wurden angesäuert, auf 100 ml aufgefüllt und auf dreiwertiges und fünfwertiges Arsen untersucht.

Dreiwertiges Arsen:
25 ml werden mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht. Dann titriert man mit n/10 Jodlösung und Stärke als Indikator. (43).

Es konnte kein dreiwertiges Arsen gefunden werden.

Fünfwertiges Arsen:
25 ml werden in einen Schlifferlenmeyer gegeben. Dann gibt man etwas Natriumkarbonat hinzu, um eine CO_2-Atmosphäre zu erhalten. Nach Zugabe von 1 g KJ läßt man 10 Minuten stehen und titriert das entstandene Jod mit n/10 Thiosulfatlösung.(44).

Ergebnis:

Einwaage	107 mg	gefunden	34,5 mg Arsen	32,2 %
"	19 mg	"	5,7 mg Arsen	30,0 %

Aufgrund der genaueren Bestimmung mit der größeren Menge 107 mg wurden nur diese Werte berücksichtigt.

2.2.2.4 Umsetzungen von Tristrifluormethylarsin mit Stickstofftrichlorid

In 10 ml Tetrachlorkohlenstoff werden unter Stickstoff 0,5 mmol Stickstofftrichlorid und 1 mmol Tristrifluormethylarsin gegeben. Nach 3 Stunden wird Tetrachlorkohlenstoff abgezogen. Es verbleibt ein weißer, etwas zäher, teilweise kristalliner und stark hygroskopischer Rückstand.

Von dem Rückstand wurde ein KBr-Preßling zur Aufnahme von IR-Spektren gemacht. Beim Verreiben mit KBr trat Braunfärbung und Halogengeruch auf.

2.2.2.5 Umsetzungen von Tristrifluormethylarsin mit positiven Jodverbindungen

2.2.2.5.1 Umsetzungen mit Jodcyanid und Jodchlorid

Da Jod und positive Jodverbindungen Polyäthylen angreift, wurden bei diesen Versuchen Bombenrohre benutzt, die an einem Ende 14,5er Kerne und eine ausgezogene Spitze besaßen (Abbildung 9).

1 mmol Jodchlorid oder Jodcyanid wird unter Stickstoffspülung in das Bombenrohr gegeben. Dann schließt man das Bombenrohr an die Hochvakuumanlage an und evakuiert. Nach dem Aufkondensieren von Tristrifluormethylarsin im Überschuß (10 mmol) schmilzt man das Bombenrohr ab, erwärmt auf Zimmertemperatur und schüttelt 24 Stunden. Danach ritzt man das Bombenrohr unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff an und verbindet den Kern mit der Fritte. Beim Drehen des Bombenrohres stößt die ausgezogene Spitze an eine Auswölbung im Glas und bricht ab (Abb. 9). Nach dem Abfiltrieren werden der Niederschlag und das Filtrat untersucht.

Der Niederschlag enthielt weder Arsen noch CF_3-Gruppen. Das Filtrat wurde abgezogen, dabei blieb aber kein Rückstand zurück. Die Jodverbindungen lösen sich also nicht in Tristrifluormethylarsin. Das abgezogene Filtrat konnte IR-spektroskopisch eindeutig als nicht umgesetztes Tristrifluormethylarsin identifiziert werden.

2.2.2.5.2 Umsetzungen mit Jod und Silberperchlorat, -hexafluoroantimonat, -palmitat und -stearat

Die entsprechenden Silbersalze (1mmol) und die äquimolare Menge Jod werden unter Stickstoffspülung in das Bombenrohr gebracht. Danach kondensiert man 10 mmol Tristrifluormethylarsin in das Bombenrohr, schmilzt ab und schüttelt.

Beim Zusammengeben von Jod, Silberperchlorat oder -hexafluoroantimonat und Tristrifluormethylarsin konnte auch nach 2 Stunden keine Reaktion beobachtet werden. Eine Probe von Jod, Silberhexafluoroantimonat und Tristrifluormethylarsin wurde 3 Wochen aufbewahrt, dann trat die Reaktion unter Bildung von Jodhexafluoroantimonat ein; dabei bildete sich eine feine Suspension, während vorher, wie auch beim Versuch mit Silberperchlorat, das Silbersalz genau so vorlag, wie es mit dem Tristrifluormethylarsin zusammengegeben worden war.

Silberpalmitat und -stearat reagierten dagegen sofort beim Erwärmen des Bombenrohres mit dem Jod, wobei sich wiederum eine feine Suspension bildete.

Nach der Filtration konnten im Niederschlag die positiven Jodverbindungen durch ihre Reaktion mit Jodid nachgewiesen werden, Arsen oder CF_3-Gruppen konnten dagegen nicht gefunden werden. Im Filtrat befand sich genau wie bei den anderen Versuchen nur Tristrifluormethylarsin.

2.2.2.6 Umsetzung von Tristrifluormethylarsin mit Chlor in Gegenwart von Aluminiumchlorid

10 mmol Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffspülung in ein Bombenrohr gebracht, das dann an eine Hochvakuumanlage angeschlossen wird. Nun kondensiert man die äquimolarenMengen Chlor und Tristrifluormethylarsin in das Bombenrohr und schmilzt ab.

Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur konnte beobachtet werden, daß sich das Aluminiumchlorid etwas löste und eine andere Verbindung ausfiel. Nach 3 Stunden wurde das Bombenrohr geöffnet und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag löste sich gut in Schwefelsäure; durch Ausfällen mit Ammoniak konnte Aluminium nachgewiesen werden; mit Silbernitrat bildete sich Silberchlorid. Arsen, das mit der Marshschen Probe nachgewiesen werden sollte, konnte nicht gefunden werden.

Ein Teil des Filtrats wurde gaschromatographisch untersucht. Es konnte nur eine Komponente gefunden werden. Das Filtrat reagiert mit Natronlauge unter Freisetzung von Fluoromethan, welches IR-spektroskopisch nachweisbar ist. Das Filtrat enthält also Trifluormethylgruppen. Säuert man die alkalische Lösung an, und gibt Jodid hinzu, so wird Jod freigesetzt, als Hinweis auf fünfwertiges Arsen.

Im Filtrat wurde deshalb nach dem schon beschriebenen Verfahren quantitativ dreiwertiges und fünfwertiges Arsen bestimmt.

Dreiwertiges Arsen:
Einwaage: 70 mg
Ergebnis: 1,3 mg Arsen
(8,7 % des theoretischen Wertes bezogen auf Tristrifluormethylarsindichlorid)

Fünfwertiges Arsen:

Einwaage: 70 mg

Ergebnis: 14 mg Arsen
(93,3 % des theoretischen Wertes bezogen auf Tris-trifluormethylarsindichlorid)

Das Filtrat enthält also

8,7 %	dreiwertiges Arsen
93,3 %	fünfwertiges Arsen
102,0 %	

2.3. Konduktometrische Titrationen

2.3.1 Allgemein

Zur Titration benutzt man die Apparatur zur Bestimmung der Leitfähigkeit. Die Salze werden unter Ausschluß von Luft abgewogen und in das Titrationsgefäß oder in die Bürette gegeben.

Thionylchlorid und Nitrosylchlorid werden in einen Kolben kondensiert, der einen Hahn mit einem Schliff besitzt, und gewogen.

Nachdem man den Kolben an die Apparatur angeschlossen hat, wird längere Zeit evakuiert, um letzte Feuchtigkeitsspuren zu entfernen. Dann stellt man den Kryostaten an, kühlt auf -60° und kondensiert das Schwefeldioxid in die Apparatur.

Hat man die gewünschte Menge einkondensiert (90 ml in das Titrationsgefäß, etwa 10 ml in die Bürette), stellt man die gewünschte Titrationstemperatur von -33° ein. Wenn die Temperatur längere Zeit konstant bleibt, kann man mit der Titration beginnen.

Um aus den bei der Titration erhaltenen Werten Kurven mit der kleinsten Summe der Fehlerquadrate zu erhalten, wurde mit Hilfe eines Rechenprogramms eine Ausgleichsrechnung durchgeführt.

Bei den Titrationen ergeben sich Geraden der Form

$$y = a + bx$$

Zur Ermittlung der kleinsten Fehlerquadrate setzt man

$$(y - a - bx)^2 = \text{Minimum}$$

Durch partielle Differentation nach a und b kommt man zu folgenden Gleichungen:

$$a = \frac{\sum x \cdot \sum xy \; - \sum x^2 \cdot \sum y}{(\sum x)^2 \; - n \sum x^2}$$

$$b = \frac{\sum x \cdot \sum y \; - n \cdot \sum xy}{(\sum x)^2 \; - n \sum x^2}$$

Die erhaltenen a- und b-Werte werden in den Tabellen 4 - 11 angegeben. Um die Geraden zu zeichnen, wurden für zwei x-Werte die entsprechenden y-Werte berechnet. Der Schnittpunkt S zweier Geraden ergibt sich aus folgender Formel

$$S = \frac{a_1 - a_2}{b_2 - b_1}$$

Die Fehlerrechnung wurde nach folgenden Gleichungen durchgeführt. Für den Fehler bei der Addition oder Subtraktion gilt für die Gleichung $S = A \pm B$

$$\Delta S = \sqrt{(\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}$$

Für den Fehler bei der Multiplikation oder Division gilt für die Gleichung $S = A \cdot B$ bzw. $A : B$

$$\frac{\Delta S}{S} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A \cdot 100}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B \cdot 100}{B}\right)^2}$$

2.3.2 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Thionylchlorid

Tabelle 4

Vorgelegt wurden 0,4232 g (3,56 mmol) $SOCl_2$

Titriert wurde mit 2,8193 g (10,0 mmol) $As(CF_3)_3$

X	S/cm · 10^{-5}	
0,03	6,3	
0,10	6,6	$a_1 = 6,1 \pm 0,2$
0,23	6,7	$b_1 = 3,1 \pm 0,3$
0,41	7,0	$y = 6,1 \pm 3,1\,x$
0,58	7,8	$x = 0,6 \quad y = 7,96$
0,92	9,1	$x = 1 \quad y = 9,2$
1,09	9,25	
1,27	9,6	$a_2 = 8,3 \pm 0,2$
1,44	9,5	$b_2 = 0,9 \pm 0,1$
1,60	9,5	$y = 8,3 + 0,9\,x$
1,77	9,8	$x = 0,5 \quad y = 8,75$
2,8	10,8	$x = 3 \quad y = 11$

X = Molenbruch $As(CF_3)_3$ / $SOCl_2$

Der Schnittpunkt befindet sich bei

$$X_S = 1 \pm 13\ \%$$

Tabelle 5

Vorgelegt wurden 0,8317 g (6,99 mmol) $SOCl_2$

Titriert wurde mit 5,5721 g (19,76 mmol) $As(CF_3)_3$

X	$S/cm \cdot 10^{-5}$	
0,03	6,3	
0,11	6,6	$a_1 = 6,3 \pm 0,1$
0,47	7,4	$b_1 = 2,6 \pm 0,2$
0,65	8,2	$y = 6,3 + 2,6x$
1,02	8,8	$x = 1 \quad y = 8,9$
1,20	9,0	
1,56	9,2	$a_2 = 8,42 \pm 0,02$
1,77	9,3	$b_2 = 0,49 \pm 0,01$
2,82	9,8	$y = 8,42 \pm 0,49x$
		$x = 2 \quad y = 9,4$

X = Molenbruch $As(CF_3)_3$ / $SOCl_2$

Der Schnittpunkt befindet sich bei

$$X_S = 1 \pm 10\ \%$$

Tabelle 6

Vorgelegt wurden 0,8129 g (2,88 mmol) $As(CF_3)_3$

Titriert wurde mit 1,2172 g (10,23 mmol) $SOCl_2$

X	S/cm · 10^{-5}	
0,04	0,8	
0,22	1,25	$a_1 = 0,8 \pm 0,1$
0,44	1,55	$b_1 = 1,4 \pm 0,3$
0,66	1,7	$y = 0,8 + 1,4x$
		$x = 1 \quad y = 2,2$
1,105	1,85	
1,77	2,0	$a_2 = 1,7 \pm 0,1$
2,22	2,2	$b_2 = 0,18 \pm 0,05$
3,55	2,3	$y = 1,7 + 0,18x$
		$x = 2 \quad y = 2,06$

X = Molenbruch $SOCl_2/As(CF_3)_3$

Der Schnittpunkt befindet sich bei

$$X_S = 0,8 \pm 27\ \%$$

Tabelle 7

Vorgelegt wurden 0,2516 g (0,89 mmol) $As(CF_3)_3$

Titriert wurde mit 0,3179 g (2,67 mmol) $SOCl_2$

X	S/cm $\cdot 10^{-5}$	
0,03	0,9	
0,113	1,54	$a_1 = 1,2 \pm 0,2$
0,225	1,55	$b_1 = 0,8 \pm 0,3$
0,375	1,60	$y = 1,2 + 0,8x$
0,45	1,68	$x = 1 \quad y = 2$
0,60	1,72	
0,75	1,76	
0,90	1,79	
1,05	1,86	$a_2 = 1,71 \pm 0,03$
1,20	1,88	$b_2 = 0,13 \pm 0,02$
1,43	1,92	
1,50	1,96	$y = 1,71 + 0,13x$
1,875	1,98	$x = 2 \qquad y = 1,97$
3,0	2,10	

X = Molenbruch $SOCl_2$/ $As(CF_3)_3$

Der Schnittpunkt befindet sich bei

$$X_S = 0,75 \pm 60\ \%$$

2.3.3 Titration von Tristrifluormethylarsin mit Nitrosylchlorid

Tabelle 8

Vorgelegt wurden 0,2578 g (3,94 mmol) NOCl

Titriert wurde mit 2,4997 g (8,87 mmol) $As(CF_3)_3$

X	$S/cm \cdot 10^{-5}$	
0,03	20,4	
0,063	18,8	$a_1 = 19,2 \pm 0,7$
0,158	17,2	$b_1 = -8 \pm 2$
0,316	15,6	$y = 19,2 - 8x$
0,506	14,6	$x = 1 \quad y = 11,2$
0,825	13,6	
1,18	13,4	
1,3	13,4	$a_2 = 13,4$
2,25	13,4	$b_2 = 0$

X = Molenbruch $As(CF_3)_3/NOCl$

Der Schnittpunkt befindet sich bei

$$X_S = 0,7 \pm 14\ \%$$

Tabelle 9

Vorgelegt wurden 0,4618 g (7,05 mmol) NOCl

Titriert wurde mit 5,3812 g (18,98 mmol) $As(CF_3)_3$

X	S/cm · 10^{-5}	
0,03	21,6	
0,153	19,0	$a_1 = 20,6 \pm 0,5$
0,307	18,4	$b_1 = -4,9 \pm 0,9$
0,521	18,0	
0,828	17,0	$y = 20,6 - 4,9x$
1,17	14,8	$x = 1 \quad y = 15,7$
1,48	14,4	
1,75	14,4	$a_2 = 14,4$
2,69	14,4	$b_2 = 0$

X = Molenbruch $As(CF_3)_3$/ NOCl

Der Schnittpunkt befindet sich bei

$$X_S = 1,3 \pm 21\ \%$$

Tabelle 10

Vorgelegt wurden 1,1725 g (4,16 mmol) $As(CF_3)_3$

Titriert wurde mit 1,3257 g (20,25 mmol) NOCl

X	$S/cm \cdot 10^{-5}$	
0,06	9,0	
0,32	10,0	$a_1 = 8,9 \pm 0,1$
0,65	11,2	$b_1 = 3,3 \pm 0,2$
0,97	12,0	$y = 8,9 + 3,3x$
		$x = 1 \quad y = 13,2$
1,64	12,4	
2,27	12,8	$a_2 = 12,0 \pm 0,2$
2,92	13,0	$b_2 = 0,29 \pm 0,06$
4,86	13,4	$y = 12,0 + 0,29x$
		$x = 5 \quad y = 13,45$

X = Molenbruch $NOCl/As(CF_3)_3$

Der Schnittpunkt befindet sich bei

$$X_S = 1 \pm 9\ \%$$

Tabelle 11

Vorgelegt wurden 0,4792 g (1,67 mmol) $As(CF_3)_3$

Titriert wurde mit 0,6695 g (10,23 mmol) NOCl

X	$S/cm \cdot 10^{-5}$	
0,1	8,9	
0,4	10,9	$a_1 = 9,0 \pm 0,8$
1,0	11,8	$b_1 = 3 \pm 1$
		$y = 9 + 3x$
		$x = 2 \quad y = 15$
2,0	12,5	
3,0	12,8	$a_2 = 11,4 \pm 0,6$
3,1	13,8	$b_2 = 0,6 \pm 0,2$
6,1	15,0	$y = 11,4 + 0,6x$
		$x = 5 \quad y = 14,4$

X = Molenbruch $NOCl/As(CF_3)_3$

Der Schnittpunkt befindet sich bei

$$X_S = 1 \pm 57\ \%$$

2.3.4 Titration von Silberperchlorat mit Jod

104 mg (0,5 mmol) $AgClO_4$ werden im Titrationsgefäß vorgelegt. 127 mg (1 mmol) Jod gibt man in die Bürette. Dann kondensiert man SO_2 in die Apparatur. Weder das $AgClO_4$ noch das J_2 lösten sich vollständig im SO_2, so daß keine Titration vorgenommen werden konnte. Auch beim Erwärmen bis auf -12° trat keine vollständige Auflösung ein.

2.3.5 Titration von Jodperchlorat mit Tristrifluormethylarsin

207 mg (1 mmol) $AgClO_4$ und 127 mg (1 mmol) J_2 werden in das Titrationsgefäß eingewogen, dann wird evakuiert, gekühlt und SO_2 einkondensiert. Diese Mischung wird dann gerührt, wobei Silberperchlorat und Jod teilweise in Lösung gehen. Es fällt gleichzeitig ein gelber Niederschlag von Ag J aus. Man rührt so lange, bis nur noch ein gelber Niederschlag vorhanden ist und die Farbe der Lösung von rot (Jod) nach violett (Jodperchlorat) umschlägt.

Jetzt wird das $As(CF_3)_3$ in die Bürette kondensiert. Nachdem man 8 ml SO_2 hinzukondensiert hat, kann titriert werden.

Es wurde aber keine Leitfähigkeitsänderung beobachtet.

3. ZUSAMMENFASSUNG

Die präparative Darstellung von Arsenat-Anionen des dreiwertigen Arsens mit Trifluormethylliganden durch Umsetzung von Tristrifluormethylarsin mit Cäsium-, Thallium- und Tetramethylammoniumfluorid und -chlorid und Thionylchlorid gelang nicht.

Bei der Umsetzung von Tristrifluormethylarsin mit Nitrosylchlorid entstand als Oxydationsprodukt, das bisher noch nicht bekannte Tetratrifluormethylarsenoxid, ein Anhydrid der Ditrifluormethylarsensäure.

Tristrifluormethylarsin und Stickstofftrichlorid ergaben als Reaktionsprodukt eine noch nicht näher untersuchte Substanz. IR-spektroskopische Untersuchungen deuten auf eine Verbindung hin, die Stickstoff, Arsen und Trifluormethylgruppen enthält.

Konduktometrische Untersuchungen von Tristrifluormethylarsin mit Cäsium-, Thallium- und Tetramethylammoniumfluoriden gaben keine Hinweise auf eine Komplexbildung.

Bei der konduktometrischen Titration von Tristrifluormethylarsin mit Thionylchlorid und Nitrosylchlorid konnte die Entstehung von 1:1 Addukten nachgewiesen werden.
Präparative Umsetzungen von Jod und Jodverbindungen mit Tristrifluormethylarsin führten weder zur Verbindungsbildung noch zu C-T-Komplexen. Auch konduktometrische Untersuchungen lieferten keinen Hinweis auf eine Komplexbildung.

Die Darstellung eines Tristrifluormethylchloroarsoniumkations aus Tristrifluormethylarsin, Aluminiumchlorid und Chlor gelang nicht. Es entstand Tristrifluormethylarsendichlorid. Es handelt sich hierbei um eine neue, schnellere Darstellung der Verbindung, die mit bedeutend höherer Ausbeute reinere Produkte liefert als das bisher bekannte Verfahren ohne Aluminiumchlorid.

4. LITERATURVERZEICHNIS

1) D. Börner:
Liebigs Ann. Chem., 726, 19 (1969)

2) R. Grießhammer:
Diplomarbeit, FU Berlin 1968

3) S.S. Chan, C.J. Willis:
Can. J. Chem., 46, 1237 (1968)

4) E.L. Muetterties, W.D. Phillips:
J. Am. Chem. Soc., 79, 3686 (1957)

5) A.A. Woolf, N.N. Greenwood:
J. Chem. Soc., 2200 (1950)

6) H. Schmidt, H. Meinert:
Angew. Chem., 71, 126 (1959)

7) H. Carlsson:
Habilitation, Verlag S. Hirzel Leipzig 1932

8) L. Kolditz:
Halogen Chemistry Vol. 2, Academic Press,
London New York 1967

9) J.J. Lagowski:
Quart. rev. chem. Soc., 13, 233 (1959)

10) V. Gutmann:
Coordination Chemistry in Non-Aqueous
Solution, Springer Verlag Wien New York 1968

11) F.A. Cotton, G. Wilkinson:
Anorg. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1967

12) V. Gutmann, H. Czuba:
Mh. Chem., 100, 708 (1969)

13) R. Schmutzler:
Adv. Fluorine Chem., Bd. 5
Butterworths, London 1965

14) J.E. Griffiths, A.B. Burg:
J. Am. Soc., 82, 1507 (1960)
84, 2309 (1962)

15) R. Hohnes, W.P. Gallagher:
Inorg. Chem., 2, 437 (1963)

16) R.W. Rudolph, R.W. Parry:
J. Am. Chem. Soc., 89, 1621 (1967)

17) H.J.M. Bowen:
Trans. Faraday Soc., 91, 2296 (1954)

18) H.C. Clark:
Adv. Fluorine Chem., Bd. 3
Butterworths, London 1965

19) A.B. Burg, D.E. McKenzie:
J. Am. Chem. Soc., 74, 3243 (1954)

20) A.B. Burg, G.W. Camphell:
J. Am. Chem. Soc., 70, 1964 (1948)

21) H. Spandau, E. Brunneck:
22) Z. anorg. allg. Chem., 270, 201 (1952)
278, 197 (1955)

23) V. Gutmann:
Mh. Chem., 85, 393 (1954)

24) F. Seel, H. Bauer:
Z. Naturf., 2b, 397 (1947)

25) F. Seel, J. Nogradi:
Z. anorg. Chem., 269, 197 (1952)

26) F. Seel:
Z. anorg. Chem., 250, 331 (1943)
252, 24 (1943)

27) W. Karcher:
Dissertation, TU Berlin 1961

28) V. Gutmann:
Z. anorg. allg. Chem., 266, 331 (1951)
W. Petzold: " " " " 214, 355 (1933)
H.L. Wheeler: " " " " 4, 451 (1893)

29) E.G. Walaschewski:
Chem. Ber., 86, 272 (1953)

30) N.W. Alcock, T.C. Waddington:
J. Chem. Soc., 2510 (1962)

31) J.W.H. Oldham, A.R. Ubbelohde:
J. Chem. Soc., 368 (1941)

32) L. Kolditz, W. Schmidt:
Z. anorg. allg. Chem., 296, 188 (1958)

33) J. Lewis, D.B. Sowerby:
J. Chem. Soc., 1617 (1957)
336 (1957)

J. Lewis, R.G. Wilkins:
J. Chem. Soc., 56 (1955)

34) H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, R.C. Paul:
J. Chem. Soc., 881 (1954)

35) R.R. Shegidullin, I.A. Lamanova:
Organometal. chem. Rev. 6, 598 (1970)

36) T.C. Waddington, F. Klanberg:
Z. anorg. Chem., 304, 185 (1960)

37) R.C. Paul:
J. Chem. Soc., 574 (1955)

38) G.A. Rasuwajew, D.A. Godina:
Ber. dt. chem. Ges., 65, 666 (1932)

39) A.B. Burg, M.K. Ross:
J. Am. Soc., 65, 1637 (1943)

40) G. Briegleb:
Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, S. 2
Springer Verlag
Berlin Göttingen Heidelberg 1961

41) G. Jander, H. Spandau, C.C. Addison:
Chemie in nichtwässr. ionisierenden Lösungsmitteln, Bd. 3
Vieweg Verlag Braunschweig 1967

42) H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine, E.G. Walaschewsky:
J. Chem. Soc., 1552 (1953)

43) G. Jander, K.F. Jahr:
Maßanalyse; Sammlung Göschen Bd. 221/221a
Walter de Gruyter Berlin 1961

44) A. Winkler, E. Thilo:
Z. anorg. allg. Chem., 339, 80 (1965)

45) D.E. Martz, R.T. Lagemann:
J. chem. Phys., 22, 1193 (1954)

46) Beilstein:
Org. Chem., 4, 50

47) G. Kortüm, H. Wilski:
Z. f. phys. Chem., 202, 35 (1958)

48) R.W. Parry, H.M. Dess, G.L. Vidak:
J. Am. chem. Soc. 78, 5730 (1956)

49) M. Becke-Goehring, E. Fluck:
Angew. Chem., 74, 382 (1962)

50) E. Fluck, R.M. Reinisch:
Chem. Ber. 96, 3085 (1963)

51) R. Appel, G. Büchler:
Z. f. Naturf. 17b, 422 (1962)

52) W.T. Reichle:
Tetrahedron Lett. 51 (1962)

53) H.H. Sisler, C. Stratton:
Inorg. Chem., 5, 2003 (1966)

54) V. Krieg, J. Weidlein:
Angew. Chem., 83, 504 (1971)

55) G. Jacobson:
Dissertation, TH Stuttgart 1969

56) T.C. Waddington:
Non-aqueos Solvent Systems
Academic Press
London, New York 1965

Lebenslauf

Am 9.8.1939 wurde ich als Sohn des Verwaltungsangestellten Adolf Grießhammer und seiner Ehefrau Dora, geb. Neubauer, in Bad Lauterberg geboren.

Von Ostern 1946 bis Ostern 1950 besuchte ich die Volksschule und anschließend bis Ostern 1956 die Mittelschule in Helmstedt.

Von April 1956 bis April 1958 besuchte ich die private Berufsfachschule für Chemotechniker Dr. H. Serger in Braunschweig. Im März 1958 legte ich die staatliche Prüfung als Chemotechniker ab.

Von Mai 1958 bis September 1960 arbeitete ich bei den Farbwerken Hoechst AG in Frankfurt (Main).
Im April 1960 bestand ich die Ergänzungsprüfung für Fachschulabsolventen in Wiesbaden, durch die ich die Hochschulreife erlangte.

Im Wintersemester 1960/61 nahm ich an der Freien Universität Berlin das Studium der Chemie auf. Im Februar 1964 legte ich die Diplomvorprüfung und im November 1967 die Diplomhauptprüfung in Chemie ab. Danach fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Jander die Diplomarbeit an. Seit Juli 1968 arbeitete ich, ebenfalls unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Jander, an der vorliegenden Dissertation.

Seit Mai 1969 bin ich wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin.